

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean FALGUEIRETTES

CHEF DE TRAVAUX DE MINÉRALOGIE - CRISTALLOGRAPHIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

PREMIÈRE THÈSE — DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL
LIQUIDE DU TYPE NÉMATIQUE

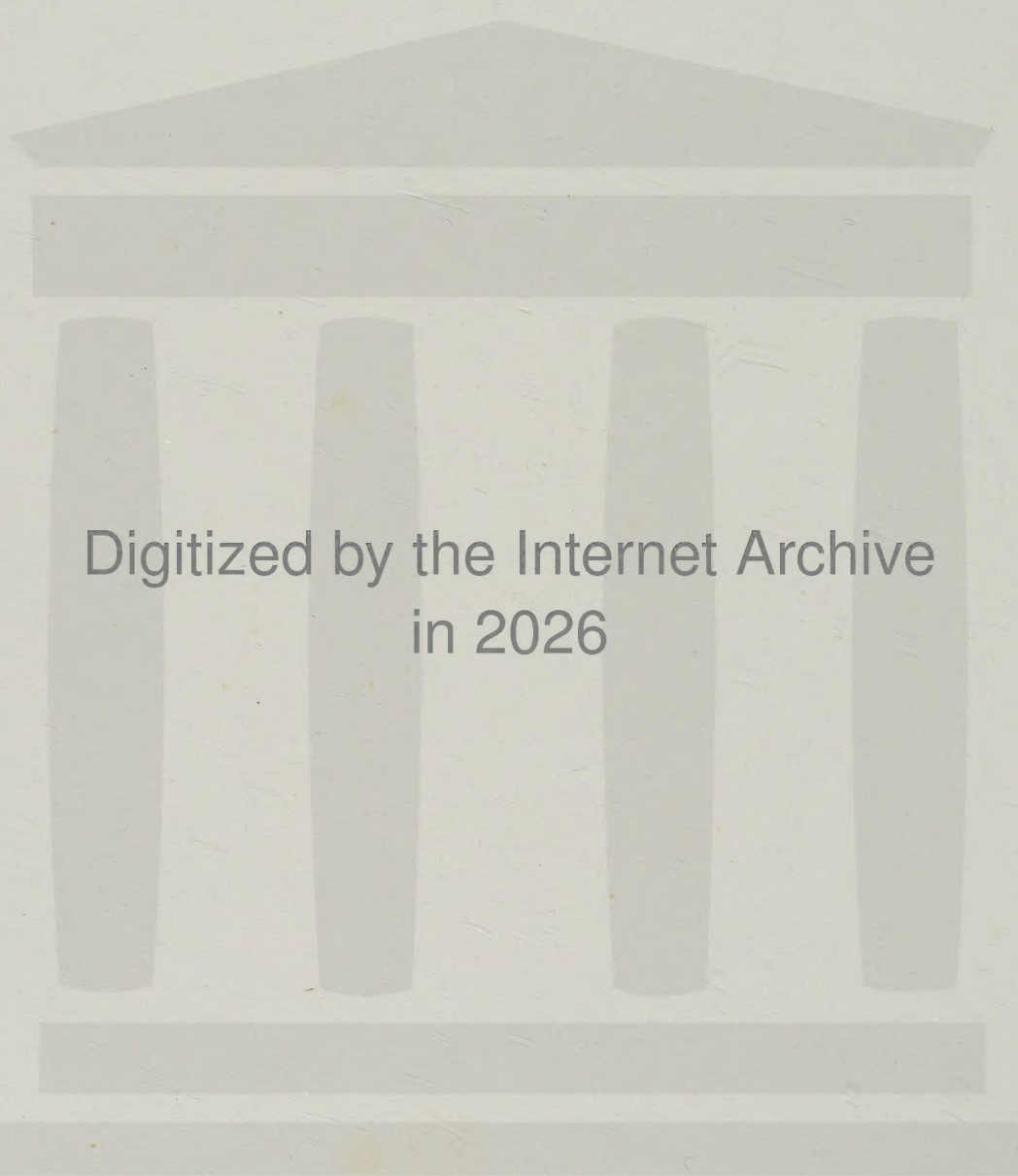
DEUXIÈME THÈSE — THÉORIE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX

Soutenues le 14 mai 1958 devant la commission d'examen.

MM. P. CHATELAIN, Professeur.....	<i>Président</i>
Ch. BOUHET, Professeur.....	} <i>Examineurs</i>
J. WYART, Professeur.....	
R. JOUTY, Maître de Conférences.	

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}
120, BOUL. S^t-GERMAIN, PARIS, 6^e

1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555608_0023

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean FALGUEIRETTES

CHEF DE TRAVAUX DE MINÉRALOGIE - CRISTALLOGRAPHIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

PREMIÈRE THÈSE — DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL
LIQUIDE DU TYPE NÉMATIQUE

DEUXIÈME THÈSE — THÉORIE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX

Soutenues le 14 mai 1958 devant la commission d'examen.

MM. P. CHATELAIN, Professeur.....	<i>Président</i>
Ch. BOUHET, Professeur.....	} <i>Examineurs</i>
J. WYART, Professeur.....	
R. JOUTY, Maître de Conférences.	

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}

120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6^e

FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

<i>Professeurs honoraires</i>	MM. J. PAVILLARD, R. JACQUES, J. CABANNES, M. CASTERAS, L. GAY, E. CARRIÈRE, E. TURRIÈRE, J. SOULA.
<i>Doyen</i>	P. MATHIAS, professeur de Zoologie et Biologie générale.
<i>Professeurs titulaires</i>	MM. M. MOUSSERON, Chimie organique. L. EMBERGER, Botanique. C. BOUHET, Physique. G. DENIZOT, Géologie. P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie. M ^{lle} O. TUZET, Zoologie et Biologie animale. M ^{lle} G. CAUQUIL, Chimie organique. MM. J. GRANIER, Physique. J. L. TROCHAIN, Botanique coloniale. G. COUCHET, Mécanique rationnelle. J. SALVINIEN, Chimie physique. J. P. KAHANE, Mathématiques pures M ^{lle} A. M. VERGNOUX, Physique.
<i>Professeurs sans chaire</i>	O. DIVE, Mathématiques P. VIELES, Chimie. J. MOTTE, Botanique. J. RABINOVITCH, Physique. J. AVIAS, Géologie.
<i>Maîtres de Conférences</i>	MM. P. SILBER, Chimie minérale. E. KAHANE, Chimie biologique. R. JACQUIER, Chimie. R. JOUTY, Physique. J. MOREAU, Mathématiques. B. CHARLES, Mathématiques. R. NOZERAN, Botanique. M. LEFRANC, Mathématiques.



Diffusion des rayons X par un monocristal liquide du type nématique

PAR J. FALGUEIRETTES,

Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Sommaire. — Nous avons mesuré par microphotométrie photographique le rayonnement diffusé par un monocristal liquide de paraazoxyanisole recevant un faisceau de rayons X perpendiculaire à l'axe optique du cristal.

Les clichés obtenus sont analogues à des clichés de liquide dont les anneaux seraient limités à des croissants : un croissant très intense sensiblement parallèle à l'axe optique et trois croissants très faibles perpendiculaires à cet axe.

Admettant que les molécules ont une répartition de révolution autour de l'axe optique, nous avons pu montrer que la variation de densité optique le long de l'anneau principal était liée à la variation du nombre de molécules faisant un angle θ donné avec l'axe. Ce fait nous a permis de calculer la fonction $f(\theta)$ de répartition des axes des molécules pour diverses valeurs de la température.

La position des anneaux faibles a été retrouvée par le calcul en admettant qu'ils sont dus aux interférences intramoléculaires.

INTRODUCTION

La possibilité d'obtenir des monocristaux liquides du type nématique d'assez grande étendue a incité à entreprendre l'étude de la structure de ces milieux au moyen des rayons X.

Tous les résultats donnés ici ont été obtenus avec le paraazoxyanisole, corps relativement facile à préparer à l'état très pur et qui, pour cette raison a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux ; il y a lieu de penser qu'au moins qualitativement notre étude est valable pour l'état nématique en général.

Nous ne donnerons pas une bibliographie complète de la question des cristaux liquides, celles-ci se trouvant dans les mises au point successives de G. Friedel (1922), Ch. Mauguin (1934) et P. Chatelain, (1954 a).

Rappelons seulement un certain nombre de faits dont la connaissance est fondamentale pour suivre notre étude.

Tous les corps donnant naissance à l'état nématique ont comme le paraazoxyanisole une molécule de forme allongée ; c'est cette direction d'allongement que nous appellerons direction de l'axe de la molécule.

Si on fond, entre lames et lamelles, du paraazoxyanisole sans précaution spéciale, on obtient entre 117° (température de fusion) et 134° (température du passage à l'état isotrope) une juxtaposition de petites plages biréfringentes homogènes ayant des dimensions de l'ordre de 1/10 de mm. Pour chacune de ces plages l'orientation de l'axe des molécules oscille autour d'une même direction qui sera un axe d'isotropie. L'orientation de l'axe d'isotropie change lorsque l'on passe d'un domaine au domaine voisin. Nous appellerons chacun de ces domaines un monocristal liquide nématique par analogie avec les poudres cristallines. Pour obtenir un monocristal liquide unique et de dimensions importantes, de l'ordre du centimètre, il faut connaître les actions susceptibles d'agir sur l'orientation des monocristaux liquides de façon à pouvoir placer les axes de ces monocristaux élémentaires

parallèlement les uns aux autres. J'indiquerai seulement les deux actions que j'ai utilisées : ce sont l'action des parois et l'action d'un champ magnétique. Une paroi frottée parallèlement à une direction donnée oriente le liquide nématique parallèlement à cette direction (Chatelain, 1943), de même un champ magnétique oriente le liquide nématique parallèlement à la direction de ce champ (Mauguin, 1911). J'ai utilisé simultanément ces deux actions. Il nous faut maintenant préciser cette idée d'oscillation des molécules autour de l'axe d'isotropie. Cette oscillation est due à l'agitation thermique, elle a été introduite nécessairement pour rendre compte des variations des indices avec la température et de l'opalescence de ce milieu.

Mais ce qu'il faut bien remarquer, c'est que les molécules bien qu'oscillant autour de leur position d'équilibre restent toutefois parallèles à leurs voisines et cela dans des domaines où les diamètres de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ cm de diamètre (Furth et Sitte, 1937), étude du mouvement Brownien (Zwetkoff, 1939), étude des vitesses d'écoulement, et (Chatelain, 1951), diffusion de la lumière. Cela veut-il dire que les molécules se groupent en paquets, ces paquets ayant chacun leur orientation propre et se raccordant par des zones de discontinuité où la variation est rapide, ou bien, au contraire, faut-il penser que l'orientation varie de façon continue d'un point à un autre (Zocher, 1938), les dimensions des paquets étant déterminées par les caractéristiques du phénomène que l'on envisage. Les deux théories ont leurs partisans mais le dilemme n'a jamais été levé.

Quoi qu'il en soit, si l'on veut décrire complètement la structure du monocristal liquide nématique, on devra connaître :

1° le mode de groupement des molécules voisines ;

2° la loi de répartition des molécules, c'est-à-dire le nombre de molécules, par unité de volume, dont l'axe fait avec l'axe d'isotropie du milieu un angle compris entre : θ et $\theta + d\theta$.

L'interprétation d'un certain nombre de phénomènes tel que la diffusion de la lumière permet, nous l'avons vu, de préciser dans quel domaine les molécules pourront être considérées comme parallèles, donc dans une certaine mesure de résoudre le premier point.

Envisageons le deuxième point : nous appelons $f(\theta) d\Omega$ le nombre de molécules par unité de volume dont l'axe est compris à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$ dont la direction moyenne fait un angle θ avec l'axe d'isotropie.

L'étude de cette loi de répartition a été abordée par des techniques très diverses : à partir de théories de l'élasticité (Zwetkoff, 1942), à partir de mesures d'indices (Chatelain, 1937 et 1955) et pour interpréter l'action du champ magnétique sur des lames homéotropes (Furth et Sitte, 1937). Tous ces travaux donnent des valeurs de certaines intégrales liées à $f(\theta)$ mais jamais la fonction $f(\theta)$ elle-même n'a été explicitée.

Il paraît séduisant d'aborder le problème du côté de la diffusion des rayons X.

Un milieu amorphe diffracte les rayons X un peu comme une poudre cristalline fine, les rayons diffractés forment des cônes autour du faisceau incident, ces cônes étant toujours en petit nombre. L'angle au sommet du cône est beaucoup moins bien défini que dans le cas des poudres cristallines. Sur une plaque photographique, on n'obtient plus des cercles fins comme avec des poudres cristallines mais des anneaux plus ou moins flous.

Dans une préparation d'azoxyanisole, les molécules ont une distribution partiellement désordonnée, leurs axes restent en moyenne parallèles à une même direction autour de laquelle ils oscillent.

On peut prévoir qu'un faisceau de rayons X qui traversera la substance normalement à l'axe devra donner des anneaux de corps amorphes incomplets, l'interruption de l'anneau dans certaines régions étant liée à l'absence de certaines orientations pour les axes des molécules.

Les premières expériences furent tentées par Kast en 1927 mais, n'ayant pris aucune précaution spéciale concernant l'orientation moyenne des molécules, il n'obtint que des anneaux de corps amorphes normaux. Les expériences furent reprises par Glamann, Hermann et Krummacker (1930) cette fois-ci avec le liquide nématique orienté par un champ magnétique. Hermann et Krummacker publièrent encore quelques résultats en 1931 et 1932. Depuis cette date il n'a plus été effectué de travail expérimental sérieux sur cette question et aucune interprétation poussée des résultats expérimentaux n'a été donnée.

Étant donné les progrès réalisés, d'une part en radiocristallographie, d'autre part dans la connaissance des cristaux liquides, il nous a paru indiqué de reprendre cette étude dans des conditions bien définies au point de vue expérimental. Il ne paraissait pas facile d'utiliser les rayons X pour préciser les dimensions des paquets sauf peut-être en diffusion centrale. Il faudrait en effet que le

milieu ait une périodicité rigoureuse, s'étendant jusqu'aux limites des paquets, pour que l'on puisse préciser leurs dimensions. Par contre, j'ai pensé qu'il était possible d'atteindre, par la répartition d'intensité le long de l'anneau, la répartition des molécules elles-mêmes; autrement dit de calculer la fonction $f(\theta)$ pour les diverses valeurs de θ . C'est ce qui fait l'objet principal de ce travail.

I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE I-I

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Dans ce chapitre nous allons décrire le montage expérimental, les modes d'obtention des monocristaux liquides étudiés, le mode de dépouillement des diagrammes de rayons X obtenus et pour terminer donner une description qualitative des résultats.

a) Montage (fig. 1).

Notre montage permet d'étudier le rayonnement X diffusé par un monocristal liquide nématique de *p*-azoxyanisole dans un domaine angulaire de 30° autour du faisceau incident.

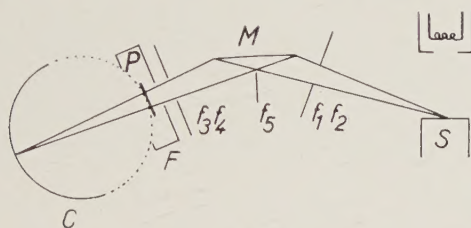


FIG. 1. — Disposition optique du montage.
S : source de rayons X ; M : monochromateur ; F : four contenant la préparation ; P : préparation ; C : chambre photographique cylindrique ; $f_1 f_2$: fente d'entrée ; $f_3 f_4 f_5$: fentes antidiffusantes.

Le rayonnement utilisé est le doublet $K_{\alpha_1 \alpha_2}$ du cuivre isolé à l'aide d'un monochromateur à lame courbe. Nous avons travaillé en général avec une focalisation de hauteur 2 mm, l'ouverture angulaire du faisceau étant de $30'$.

Sur le trajet de ce faisceau, à 65 mm avant la focalisation, est placée une lame de liquide nématique orienté ayant son axe optique horizontal et perpendiculaire à la direction moyenne du faisceau.

Le rayonnement diffusé est reçu dans une chambre cylindrique d'axe vertical.

La lame monocristalline est obtenue par fusion d'azoxyanisole dans une cuve à paroi de mica très mince. Les lames de mica sont découpées de telle manière que l'une de leurs lignes neutres coïncide avec la direction de l'axe d'isotropie du milieu nématique. Ceci permet un contrôle optique de la qualité de la préparation; ce contrôle a été effectué avant et après chaque cliché.

Si l'orientation de tout le milieu est parfaite, notre lame va se comporter comme une lame taillée dans un monocristal uniaxe parallèlement à l'axe optique, d'où trois contrôles possibles :

1° Lorsque nous plaçons la lame entre nicols croisés et avec ses lignes neutres parallèles aux directions de vibrations, elle devra être éteinte. Il sera alors facile de déceler les irrégularités locales qui apparaîtront en clair sur fond sombre.

2° Si nous plaçons la lame à son maximum d'éclairement entre nicols croisés, l'ensemble étant éclairé en lumière monochromatique, du sodium par exemple, nous voyons un réseau de franges d'égal retard, dû à de légères variations de l'épaisseur et de la température. La moindre irrégularité dans la structure se traduit par d'importantes dentelures des franges.

3° Enfin l'observation de la lame en lumière convergente monochromatique permet de vérifier que l'axe optique est bien parallèle au plan de la préparation.

Mais pour que ces phénomènes soient visibles, il faut que les lignes neutres des micas coïncident avec celle de la préparation.

Pour cela, une fois que la direction des lignes neutres a été repérée au microscope polarisant, les lames sont nettoyées chimiquement (mélange acide nitrique alcool, ammoniac puis eau distillée enfin eau bidistillée). Elles sont ensuite frottées parallèlement à la direction d'une des lignes neutres, découpées aux dimensions nécessaires, puis mises en place avec leur direction de frottement ayant la bonne orientation. L'ensemble est alors mis sur une platine chauffante et le *p*-azoxyanisole cristallisé introduit dans la cuve. Une fois que toute la masse est fondue l'orientation est vérifiée, puis cette cuve est placée dans un four électrique muni d'ouvertures laissant passer les rayonnements incidents et diffusés. Ce four est placé entre les pôles d'un électroaimant et nous avons fonctionné habituellement avec un champ de 3 500 Gauss parallèle à la direction de frottement du mica qui donne une orientation uniforme de la préparation dans toute son épaisseur.

b) Réalisation et dépouillement des clichés.

Nous avons vu précédemment que, pour assurer l'orientation des molécules d'un liquide nématique, plusieurs actions sont à envisager, les principales étant l'action des parois et l'action d'un champ magnétique. La première question que nous nous sommes posée a été de savoir si l'action d'un champ magnétique ne modifiait pas la répartition angulaire des molécules. Nous avons pour cela effectué une première série de clichés avec une cuve d'épaisseur faible (0,25 mm), l'orientation étant assurée uniquement par les parois. Nous avons ensuite fait une série de clichés avec une cuve d'épaisseur plus forte (2 mm), l'orientation étant assurée à la fois par les parois et par un champ magnétique agissant en concordance.

Les résultats relatifs à ces deux séries d'expériences sont donnés dans le chapitre suivant ; ajoutons toutefois que cela nous a permis de voir que les répartitions des intensités diffusées avec et sans champ magnétique sont identiques, résultat en bon accord avec celui obtenu par des méthodes optiques (Chatelain, 1937).

Le dépouillement de ces clichés a été effectué à l'aide d'un microphotomètre enregistreur Chalonges. Le microphotomètre donne en chaque point des elongations proportionnelles à la transparence du cliché. La grandeur qui nous intéresse est la densité optique au-dessus du voile, nous voyons que cette densité est égale à :

$$\text{Log } \frac{(E_o)}{E} = D$$

en appelant E l'elongation en un point du cliché, E_o étant l'elongation due au voile supposé constant dans toute l'étendue du cliché. Nous aurons donc en chaque point à prendre le logarithme du rapport des elongations.

Chaque cliché est parcouru suivant des strates parallèles au plan horizontal équidistantes de 3,12 mm, ce qui donne 25 strates sur la longueur utilisable du film (8 cm environ).

Le rapport du déplacement du papier enregistreur au déplacement du film est : $3/1$. 1 cm du film = 3 cm d'enregistrement. Nous prenons sur l'enregistrement des points distants de 1 cm dans les régions à variations lentes, ce qui correspond sur le film à des points à 3,3 mm les uns des autres ; dans les régions où le tracé est accidenté nous avons pris des points deux fois plus rapprochés. La répartition des densités optiques sur un cliché est donc représentée par un réseau d'environ 1 000 points régulièrement répartis.

Nous avons utilisé dans toutes nos expériences des films Kodak-Kodirex double couche et avant toute chose nous avons vérifié que la densité de nos films variait linéairement avec le flux reçu jusqu'à des densités de 1,2, cette vérification étant effectuée à 1 % près. Malgré ce résultat nous nous sommes toujours limités pour nos clichés à des densités maxima de 1.

c) Description des clichés (fig. 2 a et 2 b).

Ces clichés ressemblent par certains de leurs aspects à des clichés de liquides, nous savons en effet, que les liquides donnent des diagrammes présentant un voile général, beaucoup plus important qu'un corps cristallisé et, ressortant sur ce voile général, des anneaux assez élargis. D'autre part,

le nombre de ces anneaux est en général beaucoup plus restreint que ceux d'un diagramme de poudre ; un ou deux, au maximum trois.

Dans les clichés de liquide nématique nous retrouvons bien le même voile général du cliché dû au fait qu'il n'existe pas d'ordre à grande distance, mais les anneaux au lieu d'être complets comme ceux d'un liquide sont limités à deux arcs de cercle. Pour repérer nos taches sur le cliché nous allons prendre le système d'axes suivant : un axe $\omega \eta$ parallèle à l'axe d'isotropie du milieu liquide nématique et perpendiculairement un axe $\omega \xi$. Il faut remarquer en premier lieu que ces deux axes sont des élé-

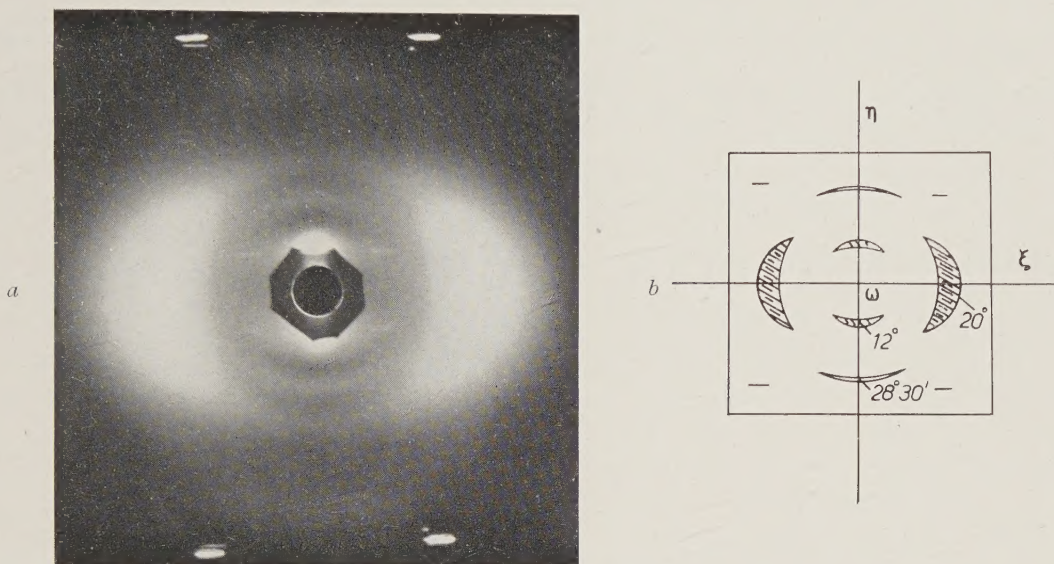


FIG. 2. — Reproduction d'un cliché.

On trouve sur l'axe $\omega \eta$ deux anneaux : l'un à 12° , l'autre à $28^\circ 20'$, ces deux anneaux sont des interférences intramoléculaires. Sur l'axe $\omega \xi$ on trouve un anneau à 20° , cet anneau est dû à des interférences intramoléculaires.

ments de symétrie pour le cliché. Nous allons maintenant indiquer sommairement les diverses taches que nous obtenons.

Deux arcs symétriques, de beaucoup les plus intenses, correspondent à un angle de diffusion, sensiblement à 20° du faisceau principal, et ont leur maximum situé sur l'axe $\omega \xi$. Disons dès maintenant que ces deux taches correspondent à des interférences entre molécules. Ainsi l'angle de diffusion correspondant à cet anneau correspond à une distance privilégiée dans le milieu.

Le fait que l'anneau ne soit pas complet nous permet de remarquer que certaines orientations des molécules ne sont pas représentées. Ce résultat confirme une hypothèse émise par P. Chatelain (1954 *b*) pour interpréter la grande valeur du coefficient de dépolarisation de la lumière diffusée à savoir qu'il n'y aurait pas de paquets de molécules d'inclinaison supérieure à un θ déterminé. En plus de cet anneau principal nous pouvons signaler deux autres anneaux beaucoup plus faibles, ayant cette fois-ci leur maximum non plus sur $\omega \xi$ mais sur $\omega \eta$, ces deux anneaux étant respectivement à 12° et $28^\circ 20'$ du faisceau direct.

Nous avons pu montrer que ces deux anneaux correspondent à des interférences intramoléculaires.

En plus de ces clichés, afin de vérifier qu'il n'y avait pas d'anneaux plus éloignés du centre passés inaperçus du fait de la limitation angulaire de notre montage, nous avons refait une série de clichés avec la longueur d'onde $K \alpha$ du molybdène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un anneau qui avec la longueur d'onde $K \alpha$ du cuivre se formerait à $44^\circ 40'$ le maximum étant sur $\omega \eta$. Cet anneau correspond lui aussi à des interférences intramoléculaires, c'est-à-dire à des maxima du facteur de structure d'une molécule.

En conclusion de ce chapitre, soulignons le résultat le plus important de cette étude : la limitation de ces anneaux à des arcs de cercles. Cette limitation conduit nécessairement au fait que les oscillations des paquets ne dépassent pas un angle limité, et c'est ce fait fondamental qui va rendre possible le calcul de la fonction $f(\theta)$.

CHAPITRE I-II

CORRECTIONS — RÉSULTATS

Les densités optiques, déduites des mesures au microphotomètre, ne sont pas utilisables directement. Les résultats doivent d'abord être ramenés au cas idéal d'une pellicule sphérique, il faut ensuite en retrancher la diffusion par l'air et enfin tenir compte de ce que la préparation n'absorbe pas de la même manière pour toutes les directions de l'espace.

a) Correction d'angle solide.

Les résultats doivent être d'abord ramenés au cas idéal d'une pellicule sphérique, c'est-à-dire à des surfaces égales vues de la préparation sous des angles solides équivalents. Le cas qui nous intéresse est celui d'une pellicule cylindrique passant par la préparation P.

Soient ξ et η les coordonnées d'un point sur la pellicule. Nous pouvons prendre μ et ζ comme coordonnées angulaires du point correspondant sur la sphère ayant pour rayon le diamètre D du cylindre et centrée sur la préparation P. Il faudra dans ces conditions multiplier la densité optique mesurée par le coefficient :

$$K_1 = \frac{\cos \mu}{\cos^3 \zeta}$$

b) Correction de diffusion par l'air.

A l'action du faisceau diffusé par la préparation vient s'ajouter celle du faisceau diffusé par l'air d'où une deuxième correction à effectuer. Il n'est pas possible en effet de mettre le montage sous vide en raison de la volatilité du *p*-azoxyanisole fondu. L'hydrogène est aussi à éliminer en raison du danger d'explosion dû à la présence des résistances de chauffage.

Nous avons utilisé la méthode suivante :

Il est tiré un cliché à vide de façon à obtenir la répartition des intensités diffusées par le montage et surtout par l'air.

On tire ensuite le cliché avec la préparation de façon à avoir la répartition des intensités diffusées à la fois par la préparation et par l'air.

Pour chacun de ces clichés les faisceaux transmis sont mesurés à la chambre d'ionisation ; on multiplie alors les valeurs trouvées pour la diffusion par l'air grâce au cliché à vide, par le rapport des temps de pose et le rapport des intensités des faisceaux trouvés à la chambre d'ionisation.

Dans la série de clichés obtenus avec une préparation épaisse, la diffusion par l'air atteint un maximum de 10 % de la diffusion par le liquide nématique. Même pour deux faisceaux dont le rapport n'est connu qu'à 10 % près, l'erreur due à cette correction est au plus de 1 %.

c) Correction de polarisation du faisceau incident.

On sait que (voir par exemple Wittaker, 1953) lorsque le faisceau incident est réfléchi par un monochromateur donc partiellement polarisé, on ne peut plus conserver le facteur de polarisation sous la forme de :

$$k_2 = 1/2 (1 + \cos^2 2\theta)$$

Dans le cas où les rayons incidents réfléchis d'une part par le monochromateur, d'autre part

par la préparation sont dans un même plan, on conserve encore une formule à peu près simple :

$$k_2 = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

dans lequel α est l'angle de Bragg pour la réflexion sur le monochromateur, θ l'angle de Bragg pour l'échantillon. Enfin dans le cas général le facteur de polarisation a été calculé (Wittaker, 1953), il est de la forme :

$$k_2 = \frac{\cos^2 \zeta + \sin^2 \mu \sin^2 \zeta \cos^2 2\alpha + \cos^2 \mu \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

dans lequel α est l'angle de Bragg pour le monochromateur, μ et ζ étant conformes aux conventions admises précédemment pour le rayonnement diffusé.

d) Correction d'absorption par la préparation.

On sait que la correction d'absorption dans le cas d'une préparation plane est donnée par la formule (voir par exemple Guinier, *Radiocristallographie*, p. 217)

$$I = I_m \exp. (k_3 \rho h) \frac{x}{1 - \exp. (-x)}$$

$$\text{avec } x = k_3 \rho h \frac{1 - \cos 2\alpha}{\cos 2\alpha}$$

I = intensité vraie

I_m = intensité mesurée

2α = angle du faisceau incident et du faisceau diffusé

k_3 = coefficient d'absorption massique

ρ = densité

h = épaisseur de l'échantillon.

e) Résultats corrigés.

Nous avons vu qu'il a été fait en premier une série de clichés avec une préparation d'épaisseur faible (0,25 mm) l'orientation de la préparation étant obtenue uniquement par frottement des parois.

Une deuxième série a été ensuite effectuée avec une lame épaisse de 2 mm, l'orientation étant assurée par l'action des parois à laquelle on superpose l'action d'un champ magnétique agissant en concordance.

La comparaison des intensités diffusées dans l'un et l'autre cas a montré, toutes corrections effectuées, qu'elles étaient rigoureusement identiques.

Ce résultat est important du point de vue théorique, car il permet d'affirmer que le champ magnétique s'il modifie la répartition angulaire des essais ne le fait que d'une façon inappréciable. On retrouve ainsi par une autre voie un résultat déjà obtenu par des méthodes optiques (Chatelain, 1937).

Nous ne donnerons donc que les résultats de la deuxième série, car elle permet des mesures meilleures, la correction de diffusion par l'air étant moins importante (elle atteint pour la première série des valeurs du même ordre de grandeur que la diffusion par le liquide nématique).

Nous allons appeler $g_1 (\mu \zeta)$ les résultats expérimentaux sur lesquels toutes les corrections (diffusion par l'air, polarisation du faisceau incident, absorption de la préparation) ont été effectuées, ramenés de plus au cas idéal d'une pellicule sphérique.

Nous donnons donc les tableaux de $g_1 (\mu \zeta)$ en valeur relative, en fonction de μ et de ζ (tableaux I, II, III). Toutefois les valeurs obtenues pour deux températures différentes ne sont pas comparables

TABLEAU I.

Résultats corrigés g_1 ($\mu\zeta$)
Température 110°.

μ λ	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	22	26	30
0						21	23	22	21	19	15	17	14
4						29	28	27	25	23	18	18	17
8	28	29	34	37	40	40	38	35	31	26	18	18	17
12	47	48	50	54	57	57	55	48	39	32	22	19	15
16	96	96	97	96	93	87	76	60	48	39	26	18	13
18	116	120	120	116	105	92	77	63	48	36	25	18	13
20	142	138	130	119	105	91	74	59	45	36	26	18	14
22	134	131	123	104	95	81	66	55	44	35	24	17	14
24	120	116	108	96	84	72	60	48	37	30	20	17	13
26	99	96	89	80	70	61	49	41	32	27	19	15	12
30	44	43	39	36	33	29	27	24	21	19	16	13	13

TABLEAU II.

Résultats corrigés g_1 ($\mu\zeta$)
Température 125°.

μ λ	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	22	26	30
0						33	34	35	34	33	29	24	25
4						33	34	35	34	33	30	25	23
8	36	37	38	40	42	44	45	46	44	41	33	26	22
12	51	51	53	55	58	62	63	61	53	46	34	26	22
16	81	82	84	87	89	88	81	71	61	51	37	28	23
18	109	109	110	108	102	93	83	72	60	51	36	28	23
20	127	123	118	111	102	91	79	68	58	50	35	27	23
22	116	116	114	108	99	87	77	65	55	47	35	28	23
24	108	105	100	96	89	78	68	60	52	43	31	26	23
26	93	92	89	83	77	88	62	52	43	37	30	26	24
30	53	53	52	51	48	43	40	37	35	32	29	27	25

TABLEAU III.

Résultats corrigés g_1 ($\mu\zeta$)
Température 131°.

μ λ	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	22	26	30
0						40	41	41	40	38	33	29	28
4						40	42	44	43	40	32	26	23
8	39	40	42	45	48	51	52	52	51	46	37	30	24
12	58	58	59	61	63	66	67	66	61	52	39	30	25
16	95	96	97	99	99	95	87	78	67	57	40	31	26
18	121	121	121	121	119	108	94	77	66	56	40	31	25
20	141	139	136	129	120	108	95	78	66	54	39	30	24
22	131	130	126	121	109	97	83	70	59	50	37	29	24
24	119	116	110	103	93	84	73	64	54	46	35	29	25
26	99	98	94	89	82	72	63	55	47	41	33	29	25
30	53	53	52	51	48	45	41	39	36	33	29	27	25

entre elles à mieux que 10 % près. Par contre à l'intérieur d'un même tableau les valeurs relatives sont comparables à moins de 3 % près.

Nous avons en premier un anneau très important ayant son maximum sur l'axe des ζ à 20° du faisceau direct nous pouvons indiquer que cet anneau est dû aux interférences intermoléculaires et seulement dans la direction perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules. L'analyse suivant la direction O ζ rendrait compte (si le calcul était pratiquement réalisable) de la façon dont les molécules sont empilées dans le plan perpendiculaire à leur direction d'allongement.

Nous verrons que de la répartition de l'intensité le long de l'anneau on peut tirer la répartition des axes des molécules dans l'espace.

La position angulaire de l'anneau et sa variation de position en fonction de la température permettra de faire un certain nombre de remarques en particulier sur les relations entre la densité et le coefficient de dilatation transversal.

Nous voyons aussi nettement des anneaux faibles ayant leurs maxima sur l'axe O μ respectivement à 12° et à 28° du faisceau direct.

Nous verrons que ces anneaux ne peuvent être interprétés qu'en les supposant dus à des interférences intramoléculaires.

II. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

CHAPITRE II-I

FONCTION DE RÉPARTITION

Dans ce chapitre nous allons faire une théorie simple de ce qu'il faut attendre de la diffusion des rayons X par un milieu ayant la symétrie des liquides nématiques. Ceci nous permettra d'interpréter la répartition de l'intensité le long de l'anneau principal et de calculer la fonction de répartition angulaire des molécules $f(\theta)$.

Pour un objet diffusant donné recevant un faisceau de rayons X donné, il est facile de passer des directions de diffusions aux coordonnées dans l'espace réciproque. L'objet diffusant est rapporté à ses axes $o x$, $o y$, $o z$, le trièdre de référence de l'espace réciproque O X Y Z étant parallèle au trièdre $o x y z$.

Nous appellerons 2α l'angle de diffusion et $\vec{V}$ le vecteur diffusion. Nous prenons d'autre part comme axe dans l'espace réciproque l'axe O Z parallèle à l'axe d'isotropie du milieu liquide nématique. Par suite de la symétrie de révolution du milieu il nous suffira de prendre comme coordonnées l'angle $\widehat{VOZ} = \gamma$ et $|\vec{V}| = r$. Avec les angles μ et ζ pris pour déterminer la direction de diffusion, nous aurons donc les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\cos 2\alpha &= \cos \mu \cos \zeta \\ |\vec{V}| = r &= \frac{2 \sin \alpha}{\lambda} \\ \cos \gamma &= \frac{\sin \mu \cos \zeta}{2 \sin \alpha}\end{aligned}$$

Lorsque par la suite nous étudierons les résultats relatifs à l'anneau principal cela reviendra à prendre les résultats tels que $r = \text{Cte}$.

Nous avons appelé alors cette constante r_1 .

Diffusion par une molécule.

Nous allons prendre un système de coordonnées lié à la molécule, l'origine étant au centre de gravité de la molécule. Nous prenons d'abord un axe $o z_1$ parallèle à l'axe d'allongement de la molécule.

Nous prendrons des axes $o x_1$ et $o y_1$ perpendiculaires à $o z_1$ et perpendiculaires entre eux, le trièdre $o x_1 y_1 z_1$ étant direct.

Nous allons aussi introduire l'espace réciproque de cette molécule, nous rapporterons cet espace à un système d'axes $O X_1, O Y_1, O Z_1$ respectivement parallèles à $o x_1, o y_1, o z_1$. Le vecteur diffusion $\vec{V}$ suffit, nous l'avons vu, à définir les conditions d'observations.

Son module :

$$r = \frac{2 \sin \alpha}{\lambda}$$

suffit à définir l'angle 2α , sa direction, dans le cas d'un cristal par exemple, serait perpendiculaire au plan réticulaire sur lequel se fait la réflexion. En plus des notations précédentes nous appellerons γ_1

l'angle $\widehat{\vec{V} O Z_1}$, $X_1 Y_1 Z_1$ seront les projections du vecteur $\vec{V}$ sur les axes $O X_1, O Y_1, O Z_1$.

Soit une onde incidente d'amplitude unité tombant sur une molécule. L'onde diffusée peut s'écrire :

$$B_1 = A_1 \exp. (i \omega t)$$

Dans cette formule le coefficient A_1 est l'amplitude diffusée, elle dépend pour une longueur d'onde donnée de la direction d'observation et de l'orientation des axes de la molécule par rapport au faisceau incident.

Dans l'espace réciproque les coefficients A_1 ne dépendent que du vecteur $\vec{V}$, c'est-à-dire de X_1, Y_1, Z_1 . Cela revient à étudier la répartition de la densité électronique de la molécule dans des plans perpendiculaires au vecteur $\vec{V}$, ces plans sont des équivalents lointains des plans réticulaires. On voit que toutes les positions de la molécule qui maintiendront ces plans perpendiculaires à la bissectrice des faisceaux incident et diffusé (donc perpendiculaires au vecteur $\vec{V}$) donneront lieu au même phénomène d'interférence donc à la même amplitude diffusée.

Si maintenant nous déplaçons la molécule parallèlement à elle-même de façon à amener son centre de gravité en un point M, l'amplitude diffusée va être :

$$B_1 = A_1 \exp. (i (\omega t - \varphi_1))$$

A_1 est le même coefficient que dans le cas précédent. φ_1 va être la différence de phase entre cette molécule et une molécule qui serait placée à l'origine. Appelons $\vec{U}$ le vecteur $\vec{OM}$, la projection de $\vec{U}$ sur $o x_1, o y_1$ et $o z_1$ sera x_1, y_1, z_1 , la projection de $\vec{U}$ sur le plan $x_1 o y_1$ sera égale à $\vec{\alpha}$, nous appellerons β l'angle $\widehat{o x_1 \vec{\alpha}}$. On peut démontrer (voir par exemple Guinier, *Radiocristallographie*, p. 404) que $\varphi_1 = 2 \pi \vec{U} \cdot \vec{V}$.

Diffusion par un paquet de molécules parallèles.

Si maintenant nous avons affaire à un paquet de molécules, il nous faudra faire la somme de plusieurs ondes du type B_1 , l'onde résultante s'écrira :

$$B = \sum_j B_j = \exp. (i \omega t) \sum_j A_j \exp. (-i \varphi_j)$$

Si l'on veut considérer l'intensité I de l'onde résultante, on peut l'écrire comme le produit de l'amplitude B par la quantité conjuguée : B^*

$$I = B \cdot B^* = \exp. (i \omega t) \exp. (-i \omega t) \sum_j \sum_k A_j A_k \exp. (i (\varphi_k - \varphi_j))$$

comme nous pouvons grouper les termes en j, k . et les termes en k, j . les termes imaginaires s'annulent deux à deux et nous pouvons prendre la forme réelle :

$$I = \sum_j \sum_k A_j A_k \cos (\varphi_k - \varphi_j)$$

Dans le cas qui est le nôtre où l'on étudie des phénomènes d'interférences entre molécules non seulement identiques mais parallèles les unes aux autres, on aura : $A_j = A_k = A$ donc :

$$I = A^2 \sum_j \sum_k \cos (\varphi_j - \varphi_k)$$

Il va nous falloir maintenant évaluer $\varphi_j - \varphi_k$; c'est là qu'il devient nécessaire de faire une hypothèse concernant la répartition statistique des molécules dans le fluide.

Si V est le volume total du paquet, la probabilité de trouver une molécule marquée j dans un volume dV_j est justement $\frac{dV_j}{V}$, de même la probabilité de trouver la molécule k dans un volume dV_k est $\frac{dV_k}{V}$, cela si nous avons affaire à une répartition absolument homogène.

La probabilité de trouver à la fois la molécule j dans le volume dV_j et la molécule k dans le volume dV_k serait $\frac{dV_j}{V} \cdot \frac{dV_k}{V}$ si ces deux probabilités étaient absolument indépendantes.

En réalité, elles ne le sont pas et on est amené à introduire une fonction $P(\vec{U})$ tenant compte de ce fait, dans lequel le vecteur $\vec{U}$ est équipollent au vecteur qui a pour origine le volume dV_j et pour extrémité le volume dV_k ; la probabilité de trouver à la fois la molécule j dans le volume dV_j et la molécule k dans le volume dV_k devient alors :

$$P(\vec{U}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}.$$

Essayons de voir quelle va être la forme générale de la fonction $P(\vec{U})$. Elle serait égale à 1 si les probabilités de présence dans les volumes dV_j et dV_k étaient indépendantes l'une de l'autre. C'est ce qui se produit dans tous les fluides dès que $\vec{U}$ devient supérieur à quelques diamètres moléculaires. Si les volumes dV_j et dV_k sont pris à une distance inférieure au diamètre moléculaire d , on aura $P(\vec{U}) = 0$. On aura en général un maximum important correspondant à l'empilement compact. Dans le cas général des liquides on prend une fonction $P(\vec{U})$ à symétrie sphérique. Dans notre cas étant donné la symétrie du phénomène, nous prendrons une symétrie de révolution.

Nous avons pris $P(\vec{U})$ fonction seulement de $\vec{a}$, c'est-à-dire de la distance entre les axes des deux molécules envisagées pour une différence de cote $|z_1| \leq z_0$, z_0 fixée à l'avance.

$$\text{Pour } |z_1| > z_0 \quad P(\vec{U}) = 1$$

pour deux volumes dV_j et dV_k nous aurons donc une intensité :

$$I = A^2 \cos (\varphi_k - \varphi_j) P(\vec{U}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}$$

et cela pour une paire de molécules.

Pour toutes les molécules et pour tout le volume V nous aurons :

$$I = A^2 \sum_j \sum_k \int \int \int_V \cos (\varphi_j - \varphi_k) P(\vec{U}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}.$$

Nous allons faire subir à cette formule le même traitement que dans le cas des liquides (voir par exemple Guinier, *Radiocristallographie*, p. 239). Posons n = nombre total de molécules contenues dans le volume V . Dans la double somme, les termes, en nombre n pour lesquels $j = k$ sont égaux à 1, les autres en nombre $n(n-1)$, c'est-à-dire approximativement n^2 , sont tous égaux, car les molécules sont indifférenciées. La valeur probable de $\cos (\varphi_j - \varphi_k)$ est partout la même donc :

$$I = n A^2 + n^2 A^2 \int \int \int_V \cos (\varphi_j - \varphi_k) P(\vec{U}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}.$$

on peut écrire ensuite :

$$P(\vec{U}) = 1 - (1 - P(\vec{U}))$$

donc :

$$I = n A^2 + n^2 A^2 \left[\iiint \cos(\varphi_j - \varphi_k) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V} - \iiint \cos(\varphi_j - \varphi_k) (1 - P(\vec{U})) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V} \right]$$

la première intégrale est nulle, car il y a autant de chances que $\cos(\varphi_j - \varphi_k)$ soit positif que négatif si le volume V est assez grand. La deuxième intégrale peut s'écrire :

$$\iiint_V \cos(\varphi_j - \varphi_k) (1 - P(\vec{U})) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_k}{V}$$

car elle est pratiquement indépendante de la position de l'élément dV .

$$\text{On a d'autre part :} \quad \iiint_V \frac{dV_k}{V} = 1$$

$$\text{d'où :} \quad I = n A^2 - \frac{n^2 A^2}{V} \iiint_V (1 - P(\vec{U})) (\cos \varphi_j - \varphi_k) dV$$

Si l'on pose $\nu = \frac{n}{V}$ nombre de molécules par unité de volume, qui est lié à la densité, on voit que l'intensité est proportionnelle au nombre n de molécules ; nous pouvons donc prendre pour valeur de l'intensité diffusée par une molécule :

$$I_{mol} = A^2 - \nu A^2 \iiint_V (1 - P(\vec{U})) \cos(\varphi_j - \varphi_k) dV$$

nous allons maintenant expliciter $\cos(\varphi_j - \varphi_k)$. Nous avons vu plus haut que :

$$(\varphi_j - \varphi_k) = \varphi = 2\pi \vec{U} \cdot \vec{V}$$

Avec les notations que nous avons prises et étant donné d'autre part que la partie sous le signe somme a la symétrie de révolution, nous pouvons prendre le vecteur $\vec{V}$ dans le plan $(X_1 O Z_1)$. Nous avons alors :

$$\varphi_j - \varphi_k = 2\pi |\vec{V}| (a \cos \beta \sin \gamma_1 + z_1 \cos \gamma_1)$$

$$\text{nous savons que :} \quad |\vec{V}| = \frac{2 \sin \alpha}{\lambda}$$

la formule devient alors :

$$I_{mol} = A^2 \left[1 - \nu \iiint_V (1 - P(\vec{U})) \cos(2\pi |\vec{V}| (a \cos \beta \sin \gamma_1 + z_1 \cos \gamma_1)) dV \right]$$

avec l'élément de volume $dV = da dz a d\beta$. Nous savons d'autre part que P devient égal à 1 dès que $\vec{U}$ dépasse quelques diamètres moléculaires.

Dans notre cas, comme nous l'avons vu précédemment, nous admettons que P est seulement fonction de $|\vec{a}|$ et qu'il est égal à 1 pour $|z_1| > z_0$.

Pour $\gamma_1 \neq 90^\circ$ quand nous allons intégrer par rapport à z_1 le cosinus prendra une valeur moyenne peu différente de 0, car nous avons des déphasages variant linéairement avec z_1 . La valeur de l'intégrale est sensiblement nulle. L'intensité est approximativement la même que si toutes les molécules diffusaient indépendamment. On n'aura pas de maxima d'interférences intermoléculaires. Nous reviendrons sur ce cas particulier en montrant comment il serait possible de mener un calcul plus poussé.

Pour $\gamma_1 = 90^\circ$ l'équation prend la forme :

$$I = A^2 \left[1 - \nu \int_{\gamma_1 = -\gamma_0}^{\gamma_1 = \gamma_0} dz \int_{a\beta} (1 - P(\vec{U})) \cos(K a \cos \beta) a da d\beta \right]$$

avec : $K = 2\pi |\vec{V}|$.

Dans ce cas-là nous voyons que la sommation par rapport à β ne va pas, comme dans le cas des liquides, introduire une fonction simple. On sait que la primitive de $\cos(K a \cos \beta) d\beta$ est la fonction $J_0(K a)$, J_0 étant la fonction de Bessel d'ordre 0.

Dans notre cas :

$$\int_a \int_{\beta} (1 - P) a da \cos(K a \cos \beta) d\beta$$

devient lors de la sommation par rapport à β :

$$\int_a (1 - P) a J_0(K a) da$$

en rapportant dans l'intensité I et en intégrant par rapport à z_1 :

$$I_{\text{moy}} = A^2 \left[1 - \nu z_0 \int_a (1 - P) J_0(K a) a da \right]$$

Nous voyons que si dans le cas des liquides isotropes on se trouve en présence d'une intégrale de Fourier que l'on sait résoudre, nous n'avons pu trouver ici de procédés valables de résolution.

Cependant nous pouvons dès maintenant tirer de ce résultat une conclusion très importante puisque c'est elle qui nous a permis de continuer cette étude : *il n'y a possibilité d'interférences intermoléculaires que pour un vecteur diffusion situé dans le plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie du paquet* ($\gamma_1 = 90^\circ$).

Ce sont ces interférences intermoléculaires qui sont à l'origine de l'anneau le plus important du cliché. Cet anneau a bien son maximum dans le plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie du milieu, nous précisons d'ailleurs cette question par la suite.

Diffusion par un paquet de molécules parallèles doué de libre rotation.

Nous allons maintenant supposer notre paquet de molécules parallèles doué de libre rotation autour de oz_1 . Étant donné que nous avons choisi pour $P(\vec{U})$ une fonction à symétrie cylindrique la parenthèse,

$$(1 - \nu z_0 \int_a (1 - P) J_0(K a) a da)$$

qui, rappelons-le, n'est différente de 1 que pour un vecteur diffusion dans le plan $X_1 O Y_1$ ne dépend, en plus, que du module du vecteur $\vec{V}$ c'est-à-dire de l'angle 2α de Bragg. Le seul facteur qui dépende de l'orientation du vecteur $\vec{V}$ dans l'espace va être le facteur A^2 . Si donc nous supposons le paquet de molécules doué de libre rotation, nous aurons à prendre la moyenne de A^2 pour une révolution complète du paquet, c'est-à-dire la valeur moyenne de A^2 quand l'extrémité de $\vec{V}$ se déplace sur un cercle centré sur $O Z_1$. Nous appellerons $\mathcal{A}^2$ cette valeur moyenne : $\mathcal{A}^2 = \bar{A}^2$. Cette valeur $\mathcal{A}^2$ va donc dépendre maintenant de $|\vec{V}| = r$ et de son angle γ_1 avec $O Z_1$.

Le résultat donné au paragraphe précédent, à savoir qu'il n'y a d'interférences intermoléculaires que pour un vecteur $\vec{V}$ perpendiculaire à $O Z_1$, reste évidemment valable.

Il faut remarquer en outre, qu'un raisonnement intuitif nous permet aussi d'arriver à ce résultat. Nous avons supposé que les molécules pouvaient glisser librement suivant leur axe, le paquet étant

doué de libre rotation autour de cet axe. Cela revient à dire que la densité électronique statistique sera constante sur toute une droite parallèle à $O z_1$ autrement dit que tous les plans parallèles à $x_1 O y_1$, seront équivalents. Si l'on avait affaire à un cristal cela reviendrait à dire que le paramètre suivant $O z_1$ est infiniment petit. Le paramètre correspondant du réseau polaire est donc très grand. Il ne reste donc pratiquement des nœuds que dans le plan équatorial du réseau polaire ; dans notre cas, par suite de la symétrie de révolution les nœuds deviennent des anneaux d'axe $O z_1$. Ces anneaux sont du reste assez larges du fait que l'ordre ne se maintient pas à grande distance.

Diffusion par le liquide nématique.

Jusqu'à présent nous n'avons envisagé que ce qui se passait pour la diffusion par un paquet de molécules. Nous avons toutefois formulé plus haut l'hypothèse que les paquets de molécules oscillaient autour d'une position moyenne. Nous trouverons donc pour les diverses orientations un nombre de paquets de molécules variable. Pour décrire cette répartition nous prenons $f(\theta) d\Omega$ nombre de molécules par unité de volume, dont la direction d'allongement est à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$, angle solide dont la direction moyenne fait l'angle θ avec l'axe $O z$ (axe d'isotropie du milieu). Les mesures de l'intensité de la diffusion des rayons X données plus haut permettent de trouver les valeurs de $f(\theta)$ en fonction de θ pour une température donnée. Nous avons vu que nous n'avions de possibilité d'interférences intermoléculaires que dans le plan perpendiculaire à l'axe d'un paquet. Réciproquement, si nous pouvons chiffrer la part d'interférences intermoléculaires en un point de l'espace réciproque, nous aurons un moyen de chiffrer le nombre de molécules dans le plan perpendiculaire au vecteur diffusion qui a son extrémité au point considéré.

Nous avons vu plus haut que seules les molécules situées au voisinage d'une molécule donnée interviennent dans la partie de la formule :

$$\int_a (1 - P) J_o(K a) a da$$

Remarquons tout de suite que cette intégrale fait entrer en ligne de compte la structure du paquet par la fonction $P(a)$. Supposons donc que, dans le liquide nématique, la structure du paquet soit indépendante de son orientation ; la fonction $P(a)$ sera elle aussi indépendante de la direction de la molécule envisagée. Cette hypothèse sera vérifiée plus tard à partir des différents profils de cet anneau.

Nous considérerons donc l'ensemble d'une molécule et de ses voisines (ces molécules étant rigoureusement parallèles entre elles) comme élément diffusant.

Nous avons admis plus haut que cet élément avait la symétrie de révolution, ce qui revient à dire que cet élément est doué de libre rotation autour de l'axe d'allongement des molécules $O z_1$. L'angle θ détermine le nombre de molécules faisant cet angle avec l'axe $O z$. En reprenant la formule donnant l'intensité diffusée par un paquet de molécules :

$$I_{mol} = \mathcal{N}^2 (1 - 2 z_o \nu \int_a (1 - P) J_o(K a) a da)$$

Examinons maintenant la partie entre parenthèses :

$$(1 - 2 z_o \nu \int_a^\infty (1 - P(a)) J_o(K a) a da)$$

si l'on remarque que $K = 2\pi |\vec{V}|$ on s'aperçoit que cette parenthèse ne dépend que de $|\vec{V}|$. Nous savons d'autre part que si $\vec{V}$ est en dehors du plan équatorial de l'espace réciproque du paquet, il faut le remplacer par 1. La parenthèse elle-même peut s'écrire $1 - C$, le facteur C n'étant fonction que du module de $|\vec{V}| = r$ par le terme K

$$C(r) = 2 z_o \nu \int_{a=0}^\infty (1 - P(a)) J_o(K a) a da$$

Nous écrirons donc cette parenthèse $1 - C(r)$; nous savons d'autre part que $\mathcal{N}^2$ dépend seulement du module r de $\vec{V}$ et de l'angle $\widehat{VOZ_1} = \gamma_1$.

Si maintenant nous calculons l'intensité diffusée par tout le milieu pour un vecteur donné $\vec{V}$ il nous faut diviser l'ensemble de nos molécules en deux groupes. Les molécules perpendiculaires à ce vecteur $\vec{V}$ en nombre N' et les molécules qui ne lui sont pas perpendiculaires en nombre N'' .

Pour le premier groupe l'intensité diffusée sera :

$$I_1 = \sum_{N'} \mathcal{N}^2 [1 - C(r)]$$

Pour le deuxième groupe l'intensité diffusée sera :

$$I_2 = \sum_{N''} \mathcal{N}^2 C(r)$$

l'intensité totale, en appelant N le nombre total de molécules contenues dans la préparation, peut donc s'écrire :

$$I = I_1 + I_2 = \sum_{N'} + \sum_{N''} = N \mathcal{N}^2 - \sum_{N'} \mathcal{N}^2 C(r)$$

dans la première sommation, $\mathcal{N}^2$ varie d'une molécule à l'autre en fonction de l'angle γ_1 que fait le vecteur $\vec{V}$ avec oz_1 pour la molécule. Dans la deuxième somme, $\mathcal{N}^2$ est constant pour un $\vec{V}$ donné puisque n'entrent en ligne de compte que les molécules perpendiculaires à $\vec{V}$ ($\gamma_1 = 90^\circ$) la dernière somme peut donc s'écrire :

$$N' \mathcal{N}^2 C(r)$$

La première sommation $\sum_N \mathcal{N}^2$ est par contre pratiquement infaisable.

Nous avons donc admis en première approximation que l'on pouvait remplacer $\sum_N \mathcal{N}^2$ par $N \overline{\mathcal{N}^2}$, N étant le nombre total de molécules, $\overline{\mathcal{N}^2}$ étant la valeur moyenne de $\mathcal{N}^2$ pour un r donné, lorsque γ_1 varie de 0 à 90° . Il est certain que cette approximation sera d'autant plus justifiée que $\mathcal{N}^2 C(r)$ sera plus grand par rapport à $\overline{\mathcal{N}^2}$.

C'est pour cette raison que nous avons pris, par la suite dans notre calcul la valeur de r correspondant aux maxima de l'anneau principal. Nous avons posé $r_1 = |\vec{V}_1|$ correspondant aux maxima de l'anneau.

Nous allons prendre maintenant le système de coordonnées suivant : Oz axe parallèle à l'axe d'isotropie du milieu ; nous avons déjà Oz_1 parallèle à l'axe d'un paquet. Nous prendrons de même OZ axe de l'espace réciproque parallèle à oz ; nous avons déjà pris OZ_1 de l'espace réciproque parallèle à oz_1 . Remarquons que l'angle $\widehat{oz.oz_1} = \theta$. Nous pourrions prendre maintenant un vecteur diffusion $\vec{V}_1 \Big|_{\gamma}^{r_1}$ (avec $\gamma =$ angle de $\vec{V}_1$ OZ).

Nous avons maintenant :

$$I = N \overline{\mathcal{N}^2} + N' \mathcal{N}^2 C(r)$$

N étant le nombre total des molécules et N' étant le nombre de molécules dont l'axe est dans le plan perpendiculaire à $\vec{V}_1$ (fig. 3). Appelons π ce plan. Les positions dans ce plan sont repérées par δ , $\delta =$ angle de la direction à déterminer avec la projection de Oz sur ce plan (on a la relation géométrique $\cos \theta = \sin \gamma \cos \delta$).

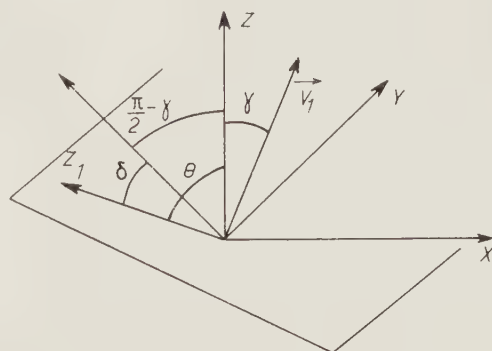


FIG. 3.

Système de coordonnées pour les paquets de molécules.

- $\vec{V}_1$ vecteur diffusion dont le module est tel que $2\alpha = 20^\circ$,
- π plan perpendiculaire à $\vec{V}_1$ et contenant OZ_1 ,
- OZ_1 axe de référence lié aux molécules,
- δ angle de OZ_1 et de la projection de OZ sur π ,
- θ angle de OZ_1 et de OZ .

Les molécules dont les axes sont parallèles au plan π sont en nombre N' proportionnel à :

$$N' = K_1 \int_{\delta=0}^{\delta=\pi/2} f(\theta) d\delta$$

Dans notre cas les courbes de diffusion obtenues quand le pôle de diffusion se déplace suivant une droite $\gamma = \text{Cte.}$ ne présentent pas de maximum observable à la distance r_1 pour $0 < \gamma < 11^\circ 30'$. On en déduit que pour $78^\circ 30' < \theta < 90^\circ$, $f(\theta) d\Omega = 0$, c'est-à-dire qu'à la température envisagée il n'y a pas de molécules faisant avec oz un angle $> 78^\circ 30'$; d'autre part, si nous appelons $g(\gamma, r_1)$ l'intensité diffusée quand le pôle de diffusion est placé en $\vec{V}_1 \mid \vec{r}_1$ nous écrivons par abréviation $g(\gamma)$. Nous avons :

$$g(O, r_1) = N \bar{A}^2$$

Nous aurons donc :

$$g(\gamma) - g(O) = (N \bar{A}^2 + N' \mathcal{A}^2 C(r) - N \bar{A}^2 = N' \mathcal{A}^2 C(r) = K_1 \int_0^{\pi/2} f(\theta) d\delta \cdot \mathcal{A}^2 C(r)$$

si nous posons : $\sin \gamma = x$

$$g(\gamma, r_1) - g(O, r_1) = G(x)$$

$$f(\theta) = F(\cos \theta) = F(x \cos \delta)$$

la relation précédente devient alors :

$$G(x) = K_1 C(r) \mathcal{A}^2 \int_0^{\pi/2} F(x \cos \delta) d\delta$$

Cette équation est une équation de Schlomich. On démontre qu'elle est susceptible d'inversion directe (Witacker et Watson, 1952).

Comme $G(x)$ nous est donné par l'expérience (voir fin de ce chapitre) pour toute série de valeurs de x , la formule d'inversion permet de calculer $F(x \cos \delta) = f(\theta)$ pour toutes les valeurs de θ .

Ce calcul peut être fait d'une façon différente en principe plus approximative, mais plus commode en remplaçant l'intégrale $\int_0^{\pi/2} F(x \cos \delta) d\delta$ par une valeur approchée obtenue par application de la méthode des trapèzes.

Calcul pratique de $f(\theta)$.

Ce calcul est possible et grandement simplifié par suite du fait fondamental suivant : l'expérience montre qu'il n'y a pas de molécules dont l'angle θ soit supérieur à $\theta_0 = 78^\circ 30'$; c'est-à-dire que $F(x \cos \theta) \neq 0$ à condition que $x \cos \delta > u$, en posant $u = \cos 78^\circ 30'$, inégalité qui entraîne simultanément $x > u$ et $\cos \delta > u \cos x \leq 1$, nous avons donc $0 \leq \delta \leq 78^\circ 30'$.

Nous allons par la méthode des trapèzes évaluer les n intégrales $G(x)$ correspondant à n valeurs de x choisies de sorte que $x_i = u^{q/n}$ avec q entier; q variant de n à 0, x variera de u à 1.

Nous diviserons l'intervalle de variation de δ ($0 \leq \delta \leq 78^\circ 30'$ car si $\delta > 78^\circ 30'$, $F(x \cos \delta) d\delta = 0$) également en n intervalles $\delta_0, \delta_1, \delta_p, \delta_n$ de telle sorte que :

$$\cos \delta_p = u^{p/n} \text{ si } p = 0, \cos \delta_0 = 1 \text{ et si } p = n, \cos \delta_n = u$$

nous posons :

$$K_2 = K_1 C(r) \mathcal{A}^2$$

nous avons alors :

$$\begin{aligned} G(x_q) &= K_2 \int_0^{\pi/2} F(x_q \cos \delta) d\delta \approx K_2 \left[\frac{F(x_q \cos \delta_0) + F(x_q \cos \delta_1)}{2} (\delta_1 - \delta_0) \right. \\ &+ \dots + \frac{F(x_q \cos \delta_p) + F(x_q \cos \delta_{p+1})}{2} (\delta_{p+1} - \delta_p) \\ &+ \dots + \left. \frac{F(x_q \cos \delta_{n-1}) + F(x_q \cos \delta_n)}{2} (\delta_n - \delta_{n-1}) \right] \end{aligned}$$

Dans cette somme nous ferons : $\cos \delta_p = u^{p/n}$ et $x_q = u^{q/n}$, les termes sont de la forme : $F(u^{q/n} \cdot u^{p/n}) = F(u^{(p+q)/n})$

L'expression de $G(x_q)$ se simplifie encore en remarquant que : $F(u^{(p+q)/n})$ est nul si $p + q \leq n$ qui entraîne $\cos \theta = x \cos \delta < u$.

Nous aurons donc les n égalités suivantes pour déterminer les n valeurs de F non nulles correspondant aux n valeurs de $u^{(p+q)/n}$, telles que $0 \leq p + q < n$; pour simplifier l'écriture nous posons :

$$u^{p/n} = u_p$$

$$G(x_n) = \frac{F(u_n)}{2} (\delta_1 - \delta_o) = 0$$

$$G(x_{n-1}) = K_2 \frac{F(u_{n-1})}{2} (\delta_1 - \delta_o)$$

$$G(x_{n-2}) = K_2 \left[\frac{F(u_{n-2}) + F(u_{n-1})}{2} (\delta_1 - \delta_o) + \frac{F(u_{n-1}) (\delta_2 - \delta_1)}{2} \right]$$

$$G(x_{n-3}) = K_2 \left[\frac{F(u_{n-3}) + F(u_{n-2})}{2} (\delta_1 - \delta_o) + \frac{F(u_{n-2}) + F(u_{n-1})}{2} (\delta_2 - \delta_1) + \frac{F(u_{n-1})}{2} (\delta_3 - \delta_2) \right]$$

.....

$$G(x_{n-p}) = K_2 \left[\frac{F(u_{n-p}) + F(u_{n-p+1})}{2} (\delta_1 - \delta_o) + \dots + \frac{F(u_{n-1})}{2} (\delta_p - \delta_{p-1}) \right]$$

.....

Système soluble de proche en proche en $F(u_{n-p})$:

$$F(u_n) = 0$$

$$F(u_{n-1}) = \frac{2}{K_2 (\delta_1 - \delta_o)} G(x_{n-1})$$

$$F(u_{n-2}) = \frac{2}{K_2 (\delta_1 - \delta_o)} G(x_{n-2}) - K_2 \frac{F(u_{n-1})}{2} (\delta_2 - \delta_o)$$

$$F(u_{n-3}) = \frac{2}{K_2 (\delta_1 - \delta_o)} G(x_{n-3}) - K_2 \left[\frac{F(u_{n-2})}{2} (\delta_2 - \delta_o) + \frac{F(u_{n-1})}{2} (\delta_3 - \delta_1) \right]$$

.....

$$F(u_{n-p}) = \frac{2}{K_2 (\delta_1 - \delta_o)} G(x_{n-p}) - K_2 \left[\frac{F(u_{n-p+1})}{2} (\delta_2 - \delta_o) + \frac{F(u_{n-p+2})}{2} (\delta_3 - \delta_1) + \dots + \frac{F(u_{n-1})}{2} (\delta_p - \delta_{p-2}) \right]$$

Rappelons que $f(\theta) = F(x \cos \delta)$,
que par suite $f(\theta_{n-p}) = F(u_{n-p})$
et que $\cos \theta_{n-p} = u_{n-p}$.

Résultats pour la fonction $f(\theta)$.

Nous avons calculé par la méthode que nous venons d'indiquer la fonction $f(\theta)$ pour les trois températures 110°, 125°, 131°.

Il faut toutefois remarquer que nous ne calculons par cette méthode que des valeurs relatives de

$f(\theta)$ pour chaque température, les valeurs obtenues pour des températures différentes n'étant pas comparables entre elles. Nous pourrions toutefois comparer les valeurs $f(\theta)$ entre elles pour les différentes températures en tenant compte du fait que :

$$K_3 \int_0^{\pi/2} f(\theta) 2 \pi \sin \theta d\theta = v$$

est égal au nombre de molécules par unité de volume v . Cette quantité v peut être calculée à partir de la densité et de la masse moléculaire. Étant donné les précisions des mesures nous admettons que v ne varie pas sensiblement de 110 à 131°. Ce résultat permet d'obtenir le facteur K_3 tel que $K_3 f(\theta)$ soit la valeur absolue de la fonction de répartition angulaire.

Nous donnons avant toutes choses les valeurs utilisées pour nos calculs, c'est-à-dire :

$$g(\gamma r_1) - g(0 r_1) = G(x)$$

pour $r_1 = 0,22 \text{ \AA}^{-1}$, c'est-à-dire pour $2\alpha = 20^\circ$ correspondant au maximum de l'anneau principal.

Le tableau suivant (tableau IV) donne $G(x)$ en fonction de x pour les trois températures 110°, 125°, 131° nous avons, dans une autre colonne, donné les valeurs de γ correspondant à x .

Nous avons effectué le calcul de $f(\theta)$ pour les trois températures 110°, 125° et 131° (tableau V). Nous donnons le résultat de $f(\theta)$ et de K_3 pour 131°, pour les autres températures nous avons transformé les résultats de façon que K_3 reste le même. Cette transformation a été faite en calculant, par pesée des surfaces à intégrer :

$$\frac{\int_0^{\pi/2} f(\theta)_{131^\circ} 2 \pi \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta)_i 2 \pi \sin \theta d\theta}$$

TABLEAU IV.

Valeurs de $G(x)$ en fonction de $X^{(1)}$.

x	γ	110° $G(x)$	125° $G(x)$	131° $G(x)$
1,0000	0	1,065	0,790	0,9
0,9226	22°41'	0,755	0,590	0,690
0,8513	31°38'	0,567	0,470	0,550
0,7855	38°14'	0,424	0,369	0,450
0,7247	43°33'	0,308	0,285	0,371
0,6687	48°	0,215	0,224	0,310
0,6170	51°5'	0,152	0,180	0,256
0,5693	55°2'	0,110	0,147	0,212
0,5253	58°19'	0,079	0,117	0,175
0,4846	61°	0,058	0,096	0,142
0,4472	63°26'	0,044	0,076	0,115
0,4126	65°38'	0,030	0,060	0,0915
0,3809	67°38'	0,020	0,0485	0,071
0,3512	69°26'	0,015	0,0372	0,0552
0,3241	71°	0,0120	0,0277	0,043
0,2990	72°4'	0,0089	0,0215	0,032
0,2759	73°59'	0,0067	0,0165	0,0235
0,2546	75°15'	0,0044	0,0111	0,016
0,2349	76°25'	0,0023	0,0070	0,01
0,2167	77°29'	0,0010	0,0025	0,005
0,2	78°28'	0	0	0

(1) Les valeurs de $G(x)$ ne sont comparables que pour une température donnée.

TABLEAU V.

Fonction $f(\theta)^{(1)}$.

ANGLE θ	110°	125°	131°
78°28'	0,000	0,00	0,00
77°29'	0,002	0,011	0,019
76°25'	0,003	0,017	0,012
75°15'	0,009	0,022	0,033
73°59'	0,008	0,031	0,028
72°36'	0,013	0,031	0,049
71°	0,015	0,034	0,051
69°26'	0,018	0,059	0,072
67°38'	0,027	0,075	0,084
65°38'	0,046	0,082	0,116
63°26'	0,061	0,117	0,130
61°	0,072	0,134	0,167
58°19'	0,108	0,162	0,195
55°18'	0,148	0,216	0,234
51°54'	0,205	0,237	0,278
48°	0,302	0,331	0,341
43°33'	0,433	0,408	0,390
38°14'	0,557	0,570	0,504
31°38'	0,733	0,667	0,598
22°41'	0,965	0,864	0,803
18°	1,089	0,953	0,89
9°	1,332	1,145	1,030
0°	1,518	1,291	1,114

(1) $f(\theta)$ isotrope = 0,532 $K_3 = 8,1 \cdot 10^{20}$.

et en multipliant $f(\theta)_i$ par ce rapport. Les résultats aux différentes températures sont alors comparables. Nous avons d'autre part calculé $f(\theta)$ isotrope.

Nous donnons les valeurs de $f(\theta)$ aux points où a été effectué le calcul.

Si l'on trace la courbe donnant les valeurs de $f(\theta)$ en fonction de $\cos \theta$, cette courbe a une pente variant peu au voisinage de $\cos \theta = 1$. On peut donc à partir de cette courbe obtenir des points voisins de $\theta = 0$; c'est ce que nous avons fait pour les points 9° et 18° de nos tableaux.

Comme ceux-ci ne sont pas très explicites nous avons tracé les courbes donnant $f(\theta)$ en fonction de θ (fig. 4). Nous faisons d'autre part ci-après un certain nombre de remarques sur ces courbes.

Erreurs sur $f(\theta)$.

a) *Erreurs de calculs* : les calculs ont été effectués pour une division en 20 intervalles donc pour $n = 20$. Ce sont les angles correspondant aux points calculés pour lesquels nous donnons les valeurs de $f(\theta)$ (en plus de ces points nous donnons les deux points supplémentaires 9° et 18° qui ont été interpolés sur la courbe $F(\cos \theta)$).

1° Nous avons effectué, pour le cliché correspondant à 131° , le calcul avec $n = 10$ puis $n = 20$, les résultats pour le dernier point soit $F(x_0) = f(\theta)$ avec $(\theta = 0)$ donnent :

$$1,093 \text{ pour } n = 10$$

$$1,114 \text{ pour } n = 20$$

2° D'autre part, il est assez simple, à partir de l'équation de résolution directe donnée par Witacker et Watson de calculer le point correspondant à $x = 1$, c'est-à-dire le point $x_0 = U^{0/n} = 1$. Avec nos notations l'équation donnée par Witacker et Watson s'écrit :

$$F(x) = G(0) + \frac{\pi}{2x} \int_0^{\pi/2} G'(x \cos \delta) d\delta$$

G' étant la dérivée de G par rapport à $x \cos \delta$. Nous savons que dans notre cas $G(0) = 0$. Nous aurons donc pour $x = 1$:

$$F(1) = 2/\pi \int_0^{\pi/2} G'(\cos \delta) d\delta$$

il nous suffit donc de tracer la courbe $G(\cos \delta)$ de prendre en chaque point la pente $G'(\cos \delta)$ au point d'abscisse $\cos \theta$ et de tracer la courbe $J(\delta) = G'(\cos \delta)$, c'est-à-dire la courbe donnant la pente de $G(\cos \delta)$ en fonction de δ . La valeur de $F(1)$ sera l'aire de cette courbe multipliée par $2/\pi$, c'est-à-dire :

$$2/\pi \int_0^{\pi/2} G'(\cos \delta) d\delta.$$

Nous avons trouvé pour le cliché à 131° :

$$F(1) = 1,071$$

on voit que tous ces résultats diffèrent entre eux de moins de 4 %.

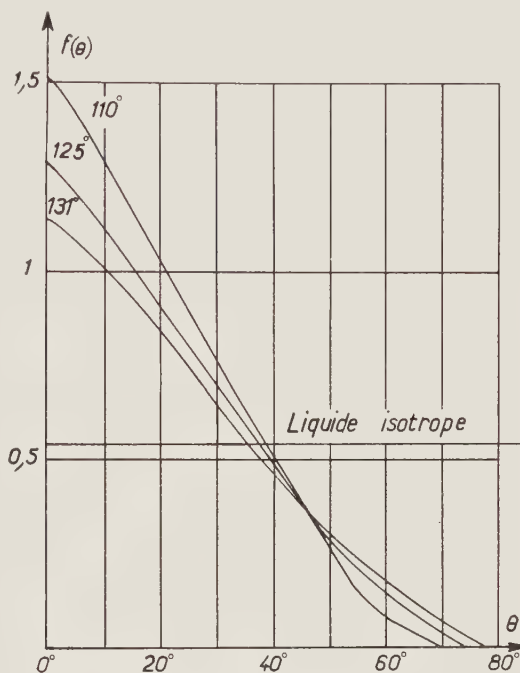


FIG. 4. — Fonction $F(\theta)$ pour différentes températures.

On peut voir que pour la température de 110° on a trois fois plus de molécules dirigées suivant l'axe que si la répartition était isotrope : ce nombre de molécules diminue rapidement quand on s'écarte de l'axe pour devenir nul pour $\theta = 90^\circ$. La courbe de répartition s'aplatit et s'étale quand la température augmente.

Il faut bien remarquer que c'est pour ce point-là que l'on a l'erreur maximum. C'est en effet le point qui est calculé en dernier.

b) *Erreur expérimentale* : l'erreur sur $G(x)$ a été indiquée plus haut égale à : 3 %.

Nous pouvons en principe admettre $f(\theta)$ connu à 6 % près.

Remarques sur les courbes $f(\theta)$.

Nous pouvons faire un certain nombre d'observations sur l'allure générale des courbes $f(\theta)$.

Nous voyons en premier que les courbes vont en s'étalant au fur et à mesure que la température augmente. Pour la direction de l'axe d'isotropie nous avons à 131° un nombre de molécules, plus du double de ce que nous avons pour le liquide isotrope, et, environ le triple pour 110°. Si nous regardons l'angle limite au-delà duquel il n'y a plus de molécules, nous voyons qu'il croît depuis 71° pour la température de 110°, jusqu'à 78° pour la température de 131°. Ce résultat est normal, il correspond au fait que l'agitation thermique tend à élargir le domaine d'oscillation des molécules.

Il nous faut aussi remarquer que la variation de $f(\theta)$ est rapide. Si l'on compare au liquide isotrope nous voyons, par exemple à la température de 110°, que $f(\theta)$ part du triple pour $\theta = 0^\circ$, devient égal à $f(\theta)$ isotrope pour $\theta = 40^\circ$, pour devenir nul à 71°. Plus de la moitié des molécules sont donc groupées entre $\theta = 0$ et $\theta = 40^\circ$.

Comparaison de nos résultats avec les résultats antérieurement acquis.

Il est d'autre part intéressant de remarquer que l'on peut calculer à partir des fonctions de répartition ainsi trouvées, certaines intégrales que l'on atteint directement par des mesures optiques ; c'est le cas par exemple pour les mesures d'indices qui donnent :

$$\overline{\sin^2 \theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} K f(\theta) 2 \sin^3 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} K f(\theta) 2 \pi \sin \theta d\theta}$$

nous pouvons aussi calculer ces intégrales à partir de $f(\theta)$. Nous donnons donc, tableau VI, les valeurs calculées pour $\overline{\sin^2 \theta}$ à partir des indices ordinaires et extraordinaires d'une part, à partir des mesures de rayons X d'autre part.

La coïncidence est bonne, les valeurs données par la méthode optique sont sans doute plus précises

TABLEAU VI.
Valeurs de $\overline{\sin^2 \theta}$.

TEMPÉRATURE	SOLIDE	110°	117°	120°	125°	128°	131°	132°
I		0,267	0,281	0,299		0,334		0,365
II	o	0,263	0,283	0,303		0,336		0,374
III		0,280			0,336		0,343	
Liquide isotrope : 0,66								

- I. Valeur de $\sin^2 \theta$ calculée à partir de l'indice extraordinaire
 II. Valeur de $\sin^2 \theta$ calculée à partir de l'indice ordinaire
 III. Valeur de $\sin^2 \theta$ calculée à partir des rayons X

parce que calculées directement à partir des mesures d'indices, lesquelles sont faites avec plus de précision que les mesures d'intensité aux rayons X. L'écart de l'ordre de 3 % observé s'explique facilement par les erreurs d'expériences. Cette coïncidence est d'autant plus remarquable que les valeurs de $\overline{\sin^2 \theta}$ varient de 0 pour le solide à 0,66 pour le liquide isotrope.

La connaissance des valeurs de la fonction $f(\theta)$ est beaucoup plus intéressante que celle de $\overline{\sin^2 \theta}$, mais le fait que les valeurs de $\overline{\sin^2 \theta}$ retrouvées ici soient, aux erreurs de mesure près, les mêmes que celles trouvées par une méthode tout à fait distincte, confère une grande certitude aux calculs théoriques qui nous ont permis de calculer $f(\theta)$ et justifie pleinement les approximations qui ont été faites dans ces calculs théoriques.

La connaissance de la fonction $f(\theta)$ apporte un certain nombre d'éclaircissements sur la structure du milieu liquide nématique. Il restera donc dans des recherches ultérieures à retrouver cette fonction $f(\theta)$ à partir d'une théorie du champ moléculaire ce qui permettrait grâce à nos résultats, d'une part de vérifier la théorie, d'autre part de donner les valeurs numériques de ce champ.

CHAPITRE II-II

STRUCTURE DU LIQUIDE A L'ÉTAT ANISOTROPE ET ISOTROPE

Ainsi que nous venons de le voir dans le chapitre précédent, il n'est pas possible d'obtenir directement la fonction $P(a)$ qui définirait de façon complète la structure du milieu. Il reste toutefois la possibilité d'obtenir pour cette structure un certain nombre d'informations qui composeront ce chapitre.

Nous examinerons successivement :

- 1° Le mode d'empilement des molécules.
- 2° L'étude comparée du liquide anisotrope et isotrope.
- 3° Les coefficients de dilatation du milieu.
- 4° La vérification de la constance de $P(a)$ en fonction de l'orientation des paquets.

Mode d'empilement des molécules.

On admet souvent pour les liquides, que la distance intermoléculaire peut s'obtenir en calculant par la loi de Bragg une distance réticulaire hypothétique correspondant à l'angle de la diffusion la plus intense. Cette distance multipliée par 1,23 donnerait la distance intermoléculaire correspondant aux premiers voisins.

Le coefficient de 1,23 est loin d'être introduit d'une manière inattaquable, l'utilisation de ce rapport est liée à l'hypothèse qu'il subsiste encore dans le liquide un empilement de molécules voisin d'un empilement cubique compact. Cette hypothèse ne pourra être faite de manière vraisemblable que pour des molécules à symétrie sphérique (l'empilement pourrait d'ailleurs être aussi bien hexagonal compact).

Dans le cas où l'empilement est voisin d'un empilement cubique compact, c'est-à-dire cubique à faces centrées, le rapport de la distance entre les premiers voisins à la distance réticulaire correspondant aux plans les plus espacés, est justement égal à 1,22.

Dans notre cas il est bien évident que l'on ne peut plus supposer un empilement cubique compact étant donné la forme très allongée des molécules, nous allons donc être obligés d'étudier la structure à l'état solide pour voir quelles hypothèses il est logique de faire à l'état liquide.

La structure du *p*-azoxyanizole à l'état solide est connue. Bien que cette structure soit assez ancienne et peu précise, elle est largement suffisante dans notre cas. Les premières études ont été faites par Bernal et Crowfoot (1933) puis reprises par Wurstlin (1934). Dans cette structure les molécules de *p*-azoxyanizole sont toutes parallèles entre elles et en première approximation elles sont placées suivant un réseau hexagonal, les distances entre les axes variant entre 4,8 Å et 5,2 Å. Si l'on remarque que dans le liquide nématique les molécules ont leurs axes parallèles, il devient vrai-

semblable que le mode d'empilement soit approximativement le même dans l'un comme dans l'autre cas. En effet les forces qui jouent dans le liquide pour maintenir les molécules parallèles jouent certainement aussi parmi les forces de cohésion du cristal.

Si maintenant nous supposons que les axes des molécules dans le liquide sont à peu près placés aux nœuds d'un réseau plan hexagonal régulier, nous trouvons, que pour passer de la distance réticulaire privilégiée dans le liquide, à la distance des molécules, il nous faut multiplier la distance trouvée à partir de l'anneau avec la loi de Bragg par un coefficient de 1,15. Ce coefficient de 1,15 est en effet le rapport de la distance entre premiers voisins à la distance des plans réticulaires les plus espacés.

Notre anneau le plus important ayant un diamètre angulaire de 20° , on trouve, tous calculs effectués, une distance intermoléculaire de 5,09 Å ce qui est parfaitement conforme aux distances trouvées à partir de la structure du solide.

Remarquons que cette distance réticulaire est privilégiée à la fois dans le liquide et le solide, car l'anneau dû au liquide nématique se situe très exactement à l'emplacement de l'anneau le plus intense du diagramme de Debye-Scherrer du solide.

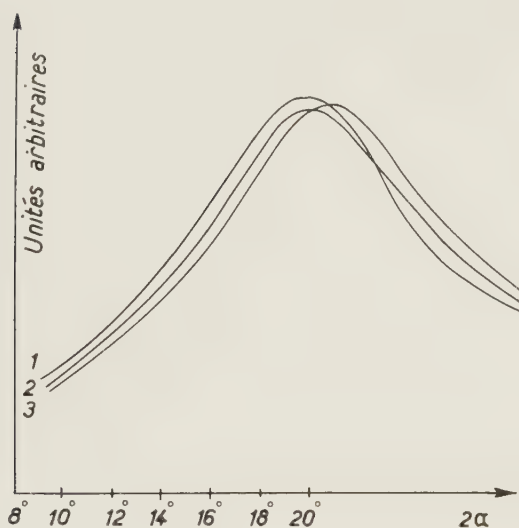


FIG. 5.

Section de l'anneau principal à différentes températures.

Variation d'intensité en fonction de 2α pour un liquide nématique désorienté et un liquide isotrope.

Courbe 1, température 115° , liquide nématique surfondu.

Courbe 2, température 135° , liquide isotrope.

Courbe 3, température 145° , liquide isotrope.

Ces courbes sont très semblables les unes aux autres. L'empilement au voisinage d'une molécule donnée est donc sensiblement le même.

molécule donnée, varient peu quand l'on passe du liquide nématique au liquide isotrope. C'est donc si l'on peut dire un désordre à grande distance qui caractérise le liquide isotrope, il est donc normal qu'on ne puisse l'étudier que par un rayonnement de grande longueur d'onde, les longueurs d'ondes optiques.

Coefficient de dilatation.

Nous avons vu plus haut, que la position du maximum de l'anneau nous donnait une distance transversale intermoléculaire ; il était donc intéressant d'essayer de relier les variations de distances entre molécules aux variations de densités mesurées par Schenk (1898).

Afin de repérer avec précision le maximum de l'anneau principal, nous avons refait un certain nombre d'enregistrements directement avec un diffractomètre à compteur de Geiger. Nous avons

Comparaison avec le liquide isotrope.

Un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus avec le liquide isotrope, en particulier la très forte biréfringence magnétique (plus de cent fois celle du nitrobenzène) (Zadoc-Kahn, 1936) et la biréfringence d'écoulement (Zwetkoff, 1944) conduisent à admettre (Zwetkoff, 1944 et Tolstoy, 1947) qu'il subsiste encore dans le liquide isotrope des essais d'environ 10^3 à 10^4 molécules.

Les rayons X ne faisant rentrer en ligne de compte que les premiers voisins, nous sommes ainsi amenés à considérer le liquide isotrope, *en ce qui concerne les rayons X seulement*, comme un liquide nématique désorienté, c'est-à-dire « une poudre de monocristaux liquides ».

Pour préciser les différences de structure pouvant exister entre l'une et l'autre, nous avons fait un certain nombre d'enregistrements, avec un diffractomètre à compteur de Geiger, de liquide nématique désorienté d'une part, de liquide isotrope d'autre part. On peut voir (fig. 5) que ces profils sont très voisins les uns des autres. Il est possible d'en déduire que la structure, c'est-à-dire les conditions d'empilement des molécules au voisinage d'une

fait ce repérage aussi bien à l'état liquide nématique qu'à l'état liquide isotrope. Nous avons ainsi obtenu, pour l'angle de Bragg 2α , des résultats auxquels correspondent les distances réticulaires d données tableau VII, les densités sont connues par les expériences de Schenk.

Les inverses de ces densités (qui sont proportionnelles au volume offert à une molécule) sont sensiblement proportionnels au carré des distances d calculées à partir du diamètre angulaire de l'anneau. Or ces inverses devraient être proportionnels au cube si la dilatation se faisait de façon homogène dans tous les sens.

Nous donnons dans le tableau VII les deux densités extrêmes calculées à partir de la valeur à 135° en les supposant proportionnelles au carré de l'inverse de la distance réticulaire d'une part, au cube de l'inverse d'autre part.

Nous voyons donc que l'on est obligé d'admettre que le coefficient de dilatation suivant la direction d'allongement de la molécule, est très faible, la dilatation se faisant principalement dans le sens transversal.

Ce résultat paraît normal : l'agitation thermique doit influencer sur le mouvement des molécules dans le sens de leur allongement, et doit au contraire tendre à les écarter les unes des autres dans la direction perpendiculaire quand la température augmente.

TABLEAU VII.

Densité.

TEMPÉRATURE	115°	135°	155°
Distance réticulaire...	4,40	4,46	4,49
Densité calculée à partir de $1/d^2$	1,175	1,147	1,130
Densité expérimentale (Schenk).....	1,172	1,147	1,129
Densité calculée à partir de $1/d^3$	1,195	1,147	1,123

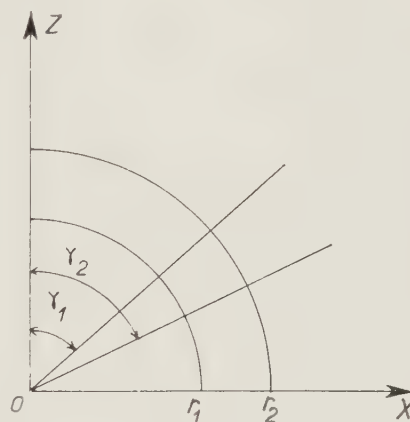


FIG. 6. — Coordonnées dans un plan méridien de l'espace réciproque.

Constance de P (a) quelle que soit l'inclinaison des molécules.

Nous avons fait au chapitre III l'hypothèse que, quelle que soit l'inclinaison des molécules, le mode d'empilement des premiers voisins autour de cette molécule restait le même. Cette hypothèse entraîne automatiquement, dans l'espace réciproque, une certaine loi dans la répartition des intensités.

Nous avons défini plus haut dans l'espace réciproque, le système de coordonnées γr que rappelle la figure 6. Cette figure représente une section de l'espace réciproque passant par OZ et OX (rappelez-vous toutefois que toutes les sections passant par OZ sont équivalentes).

Prenons toutes les intensités correspondant à un angle 2α fixé, c'est-à-dire toutes les intensités que nous avons appelées $g(\gamma r)$ avec $r = \frac{2 \sin \alpha}{\lambda}$ nous avons vu que l'hypothèse de la constance de P (a) nous conduit à une certaine courbe de $g(\gamma r) - g(o r)$ qui doit, à un facteur de proportionnalité près, être la même quelle que soit la valeur choisie pour r .

Nous avons donc, si nous prenons deux valeurs r_1 et r_2 pour r :

$$\frac{g(\gamma r_1) - g(o r_1)}{g(\gamma r_2) - g(o r_2)} = \text{Constante quel que soit } \gamma$$

réciproquement si nous fixons deux valeurs déterminées pour γ soit γ_1 et γ_2 nous avons :

$$\frac{g(\gamma_1 r) - g(0 r)}{g(\gamma_2 r) - g(0 r)} = \text{Constante quel que soit } r$$

En vue d'effectuer cette vérification nous avons tracé (fig. 7) la variation de l'intensité $g(\gamma r)$ en fonction de r pour $\gamma = 90^\circ, 80^\circ, 70^\circ, 60^\circ, 50^\circ, 0^\circ$. Nous avons ensuite calculé les courbes correspondant à : $\gamma = 80^\circ, 70^\circ, 60^\circ, 50^\circ$, à partir de celles correspondant à $\gamma = 90^\circ$ et $\gamma = 0^\circ$. En supposant vrais les points correspondant au maximum et en appliquant la formule précédente; les points ainsi calculés ont été reportés marqués d'un cercle sur les courbes correspondantes. On peut voir ainsi que la concordance est bonne.

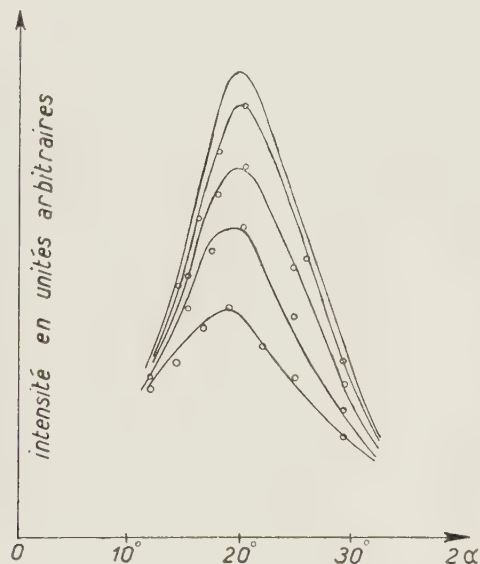


Fig. 7. — Profils de l'anneau principal pour différentes valeurs de γ .

Nous trouvons par ordre d'amplitude décroissante les courbes expérimentales respectivement pour : $\gamma = 90^\circ, \gamma = 80^\circ, \gamma = 70^\circ, \gamma = 60^\circ, \gamma = 50^\circ$. Les points marqués o sont les points calculés à partir des courbes $\gamma = 90^\circ$ et $\gamma = 0^\circ$.

Signalons que les courbes $\gamma = \text{Cte}$ sur la sphère de réflexion sont les intersections d'un cône d'angle au sommet 2γ et d'axe O Z avec la sphère de réflexion. Ce sont ces courbes selon lesquelles nous avons mesuré $g(\gamma r)$.

Voyons de manière qualitative à quoi correspond cette vérification : la section passant par le maximum de l'anneau fait intervenir toutes les orientations des molécules $0 < \theta < 78^\circ 30'$, une autre section, par exemple celle à $\gamma = 50^\circ$, fait intervenir seulement les molécules telles que $\frac{\pi}{2} - 50^\circ < \theta < 78^\circ 30'$. Si donc

pour ces deux sections la partie correspondant aux interférences intermoléculaires a une variation semblable on pourra en déduire que les molécules pour lesquelles $0 < \theta < 40^\circ$ diffusent (pour la part correspondant aux interférences intermoléculaires) comme celles pour lesquelles $40^\circ < \theta < 78^\circ 30'$, donc que leur mode d'empilement à courte distance est identique.

CHAPITRE II-III

DIFFUSION SUIVANT L'AXE O Z DE L'ESPACE RÉCIPROQUE

Nous avons jusqu'à présent étudié la répartition des intensités correspondant au croissant principal. Nous avons vu qu'il était possible de relier l'angle correspondant au maximum de l'anneau à des distances privilégiées entre molécules dans le cristal liquide, et que de la répartition des intensités le long de l'anneau, il était possible de tirer une fonction de répartition angulaire des paquets de molécules.

Nous allons maintenant voir comment il est possible d'interpréter les croissants faibles qui, nous l'avons vu, sont situés sur le cliché à 90° du croissant principal.

Ces anneaux ne peuvent pas être dus à des interférences intermoléculaires. Si l'on admet en effet la structure du liquide déjà décrite, il n'y a plus de possibilité d'interférences intermoléculaires en dehors du plan équatorial de l'espace réciproque relatif à une molécule.

Nous devons donc envisager ces anneaux faibles comme des anneaux résultant d'interférences entre les atomes d'une même molécule, c'est-à-dire des anneaux dus à la variation du facteur de structure de la molécule, en fonction des coordonnées dans l'espace réciproque.

Il a été indiqué au chapitre III que chaque groupe de molécules donne pour les vecteurs diffusion

situés en dehors du plan équatorial de l'espace réciproque une diffusion proportionnelle à celle d'une molécule isolée. Cela évidemment, comme nous l'avons dit, ne sera pas vrai pour les petits angles de diffusion, car alors les interférences entre molécules annulent le faisceau diffusé.

La diffusion par l'ensemble du milieu liquide nématique en dehors de la région où se trouve l'anneau principal, c'est-à-dire la région où se trouvent les anneaux faibles, va donc résulter de la superposition des intensités diffusées par chaque molécule.

Nous pourrions donc mener le calcul de la façon suivante :

Calculer la répartition des intensités dans l'espace réciproque pour une molécule isolée, puis superposer cet espace réciproque à lui-même, c'est-à-dire faire une somme pondérée d'espaces réciproques de ce type avec toutes les orientations possibles, et avec, pour chaque orientation, un coefficient proportionnel au nombre de molécules ayant cette orientation.

Une fois que nous serons en possession de la répartition, dans l'espace réciproque, des intensités diffusées par tout le milieu liquide nématique, il nous restera à faire dans cet espace réciproque une coupe correspondant à la direction qui nous intéresse sur notre cliché. La coupe passant par le plan de symétrie du cliché contenant les maxima des anneaux les plus faibles correspondrait dans l'espace réciproque à un déplacement suivant un cercle de rayon $1/\lambda$ tangent à l'axe O Z (axe parallèle à l'axe d'isotropie du milieu).

Tant que nous ne nous éloignerons pas beaucoup du centre de l'espace réciproque, le cercle section dans l'espace réciproque restera très proche de l'axe O Z. Si l'intensité ne varie pas rapidement, la section suivant O Z et la section suivant le cercle tangent à O Z nous donneront des courbes très voisines l'une de l'autre.

Pour des raisons de commodité, nous avons fait le calcul non pour la section correspondant à notre cliché, c'est-à-dire au cercle, mais pour la section suivant O Z. Le calcul est en effet beaucoup plus facile pour cette direction de l'espace réciproque.

Nous n'avons effectué ce calcul que pour des angles compris entre 10° et 30° .

Nous nous sommes limités à 30° étant donné la longueur des calculs et nous avons vérifié ainsi la provenance de l'anneau situé à 27° . En dessous de 10° il faudrait faire intervenir l'arrangement des molécules que nous n'avons pu atteindre de façon suffisamment complète comme nous l'avons vu aux chapitres III et IV. Nous donnons le détail des résultats en fin de chapitre.

Nous allons donc effectuer le calcul comme suit :

1° Nous allons calculer la répartition des intensités dans l'espace réciproque pour une molécule isolée.

2° Nous calculerons ensuite la répartition des intensités pour une molécule douée de libre rotation, c'est-à-dire la moyenne de la répartition précédente pour une rotation complète du réseau polaire autour de O Z₁.

3° Nous prendrons une somme pondérée de répartition des intensités de ce type compte tenu de la répartition $f(\theta)$ que nous avons trouvée précédemment.

1° Diffusion par une molécule isolée.

Nous avons pris pour effectuer ce calcul la forme suivante pour la molécule de *p*-azoxyanisole (fig. 8 et tableau VIII).

Cette hypothèse est un peu simplifiée mais la présence d'un centre de symétrie et d'un plan de symétrie entraîne de grosses simplifications dans le calcul des facteurs de structure.

La forme habituellement admise pour le *p*-azoxyanisole est (par exemple Maier, 1947) montrée fig. 9, sans que les angles de valence pour l'azote soient précisés. Il est donc illusoire de vouloir faire un calcul rigoureux.

Pour tous les calculs suivants, nous tirons les valeurs des facteurs de structure atomiques des tables internationales. Ces résultats sont tirés du travail de R. W. James et C. W. Brindley et donnés

en fonction de $\frac{\sin \alpha}{\lambda}$ c'est-à-dire en fonction de $\frac{|\vec{V}|}{2}$. Rappelons que le facteur de structure d'un atome donne le rapport de l'amplitude diffusée par l'atome envisagé à l'amplitude de l'électron libre, c'est-à-dire :

$$a_e = \frac{e^2}{m C^2} \cdot \frac{A}{r}$$

On sait d'autre part que l'amplitude diffusée par un groupe d'atomes est égale à :

$$A(X_1 Y_1 Z_1) = a_e \sum_j f_j \exp. (-2 i \pi \vec{U}_j \vec{V})$$

avec a_e amplitude diffusée par l'électron libre, f_j facteur de structure de l'atome j et $\vec{U}_j$ vecteur joignant l'origine au j ième atome.

Nous voyons qu'il est possible de faire la sommation séparément sur deux groupes ou plus d'atomes, et d'ajouter les résultats. D'autre part, il faut remarquer qu'à partir du moment où la molécule est centrée la formule ci-dessus devient :

$$A(X_1 Y_1 Z_1) = a_e \sum_j f_j \cos (2 \pi \vec{V} \vec{U}_j)$$

Nous diviserons donc l'ensemble de nos points en deux groupes :

- a) Celui du type $o \ o \ z_1$
- b) Celui du type $o \ y_1 \ z_1$

Pour le premier type de points (en nombre égal à 6).

Tous les vecteurs $\vec{U}_j$ sont dirigés suivant l'axe $o \ z_1$, les produits $\vec{U}_j \vec{V}$ seront donc constants pour j donné tant que l'extrémité du vecteur $\vec{V}$ se déplacera dans un même plan parallèle à $X_1 O Y_1$. D'autre part les f_j ont la symétrie sphérique. Le réseau polaire aura donc une symétrie de révolution autour de $O Z_1$.

Nous avons calculé les intensités pour des points définis par le système de coordonnées repré-

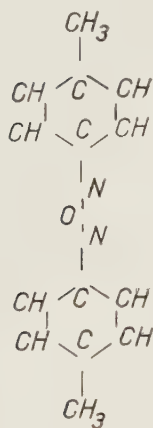


FIG. 8. — Forme admise dans les calculs pour la forme de la molécule.

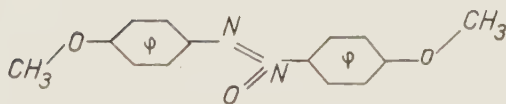


FIG. 9. — Forme réelle de la molécule d'après Maier.

TABLEAU VIII.

Coordonnées des atomes
molécule de p-azoxyanisole.

ATOME	x_1	y_1	z_1
CH	o	o	7,65
O	o	o	6,23
C	o	o	4,81
CH	o	1,23	4,10
CH	o	1,23	2,68
C	o	o	1,77
N	o	o	0,6
O	o	o	o

Il faut ajouter un centre et un plan de symétrie qui fait correspondre les points $O \ y_1 z_1$, $O \bar{y}_1 \bar{z}_1$, $O \ y_1 \bar{z}_1$, $O \ \bar{y}_1 z_1$.

senté sur la figure 10. Pour les points de ce type, nous avons donc une amplitude indépendante de ψ . Nous avons effectué le calcul pour des angles γ_1 de 0° , 20° , 40° , 80° et pour des modules de $\vec{V}$ tels que 2α varie de 2° en 2° depuis 6° jusqu'à 30° . Cela représente pour chacun de ces points le calcul d'une série de Fourier à six termes (un simple et les cinq autres doubles pour tenir compte du centre de symétrie de la molécule).

Pour les points du deuxième type.

Il faut toujours associer à un point de cote $o\ y_1\ z_1$ le point $o - y_1\ z_1$ qui porte un atome identique. Dans la somme on aura donc :

$$f_j (\cos 2\pi (Y_1 y_1 + Z_1 z_1) + \cos 2\pi (Z_1 z_1 - Y_1 y_1))$$

qui devient $2 f_j \cos 2\pi Y_1 y_1 \cos 2\pi Z_1 z_1$.

On aura donc pour chaque couple de points un déphasage variant linéairement en fonction de Z_1 multiplié par un facteur en cosinus ne dépendant que de Y_1 et restant constant sur toute une parallèle à $O X_1$. Nous avons calculé les amplitudes pour $\gamma_1 = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 80^\circ$ en prenant $|\vec{V}|$ variant de 2° en 2° depuis 6° jusqu'à 30° et cette fois-ci en faisant varier ψ de 0 à 90° de 10° en 10° soit en tout en 520 points dans l'espace réciproque pour chaque couple de points.

Amplitude et intensité pour une molécule.

Une fois en possession de ces deux tableaux d'amplitude, nous ajoutons en chaque point de l'espace réciproque les valeurs correspondantes pour les deux types de points. Nous avons ainsi le tableau des amplitudes. Nous prenons pour chaque point le carré de l'amplitude et nous avons ainsi le tableau des intensités de la molécule isolée.

Nous voyons donc déjà que la simplification adoptée pour la forme de la molécule a beaucoup réduit l'importance des calculs.

Dans le cas général nous aurions eu à calculer 13^3 déphasages par atome soit en gros pour 19 atomes (sans tenir compte des hydrogènes), 45 600 termes.

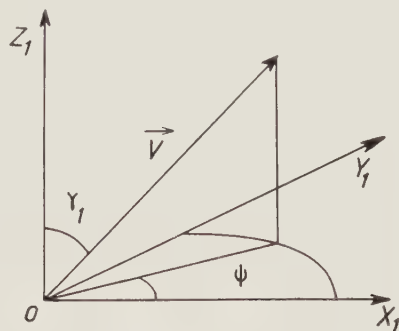


FIG. 10. — Système de coordonnées pour l'espace réciproque.

Ce système de coordonnées a été utilisé pour le calcul de l'intensité diffusée par une molécule isolée.

TABLEAU IX.

Valeurs de l'intensité moyenne pour une molécule douée de libre rotation.

γ_1 α	0°	20°	40°	60°	80°
5°	240	376	416	2	4 637
6°	10	15	163	146	3 013
7°	2	6	1	251	1 104
8°	36	18	40	144	182
9°	36	7	24	96	16
10°	4	1	13	265	32
11°	210	59	63	463	33
12°	357	259	0,4	413	34
13°	144	210	29	164	45
14°	25	79	114	167	70
15°	2	10	127	154	132

Il faut remarquer que nous n'avons de variations rapides qu'au voisinage de $\gamma_1 = 80^\circ$ ($\alpha = 5^\circ$) c'est dans cette région que nous avons pratiquement très peu de molécules, cela justifie l'approximation que nous faisons en prenant un découpage sur γ_1 de 20 en 20° .

2° Diffusion par une molécule douée de libre rotation.

Une fois en possession de ce tableau des intensités, il nous reste à obtenir l'intensité moyenne pour une libre rotation de la molécule. Pour avoir une représentation correcte nous avons fait la moyenne des valeurs de l'intensité pour les dix points régulièrement répartis sur un arc de cercle de $\frac{\pi}{2}$ centré sur $O Z_1$, c'est-à-dire pour $\gamma_1 = \text{Cte}$ et $|\vec{V}| = \text{Cte}$. Ces dix points sont ceux pour lesquels $\psi = 0^\circ, 10^\circ, \dots, 90^\circ$.

Nous avons effectué cette moyenne pour les points : $\gamma_1 = 0^\circ, 20^\circ, \dots, 2\alpha = 6^\circ, 8^\circ, \dots, 30^\circ$, ce qui nous donne alors une section méridienne dans l'espace réciproque de la valeur moyenne de l'intensité (tableau IX).

3° Diffusion par tout le milieu.

Il nous faut maintenant tenir compte de la fonction de répartition des molécules $f(\theta)$.

Nous savons que la répartition des intensités dans l'espace réciproque est de révolution autour de OZ qui est l'axe d'un paquet. Nous appelons OX , OY , OZ des axes liés à l'ensemble du milieu, OZ étant parallèle à l'axe d'isotropie, OX et OY étant quelconques tels que le trièdre soit trirectangle et direct.

Il nous faudra donc pour chaque orientation possible d'un paquet de molécules, donc pour chaque orientation de OZ_1 dans le trièdre $OX Y Z$, multiplier l'espace réciproque par le nombre de molécules ayant cette orientation, donc par un nombre proportionnel à $f(\theta)$, θ étant l'angle $Z_1 O Z$. Il faut bien remarquer qu'il faut envisager toutes les orientations possibles de OZ_1 dans tout l'espace. Ce calcul représente un nombre énorme d'opérations, toutefois il existe certains points pour lesquels il se simplifie, ce sont les points situés sur l'axe OZ . Dans ce cas le vecteur $\vec{V}$ étant confondu avec OZ , nous avons $\theta = \gamma_1$.

Dans ce cas il suffit de faire déplacer la direction OZ_1 dans un seul plan en multipliant la répartition dans l'espace réciproque par un nombre proportionnel à $f(\theta) \sin \theta$. Dans ce cas en effet toutes ces orientations de OZ_1 faisant le même angle avec OZ apportent la même contribution pour les points situés sur OZ (ce qui n'est pas vrai pour les autres points de l'espace réciproque). Toutes les molécules sont sur une couronne couvrant l'angle solide : $2\pi \sin \theta d\theta$ donc en nombre proportionnel à $f(\theta) \sin \theta d\theta$.

Dans notre cas nous avons fixé pour θ des intervalles $0^\circ-10^\circ$, $10^\circ-30^\circ$, $30^\circ-50^\circ$, $50^\circ-70^\circ$, $70^\circ-90^\circ$ et pour les orientations moyennes soit $0^\circ-20^\circ$, etc. Nous avons multiplié l'espace réciproque par la valeur :

$$\int_{0^\circ}^{10^\circ} f(\theta') \sin \theta d\theta, \int_{10^\circ}^{30^\circ} f \theta \sin \dots \dots \dots$$

Nous avons obtenu les résultats suivants en valeur relative pour les points situés sur OZ ; nous avons remplacé $|\vec{V}|$ par la valeur de 2α correspondante (Tableau X).

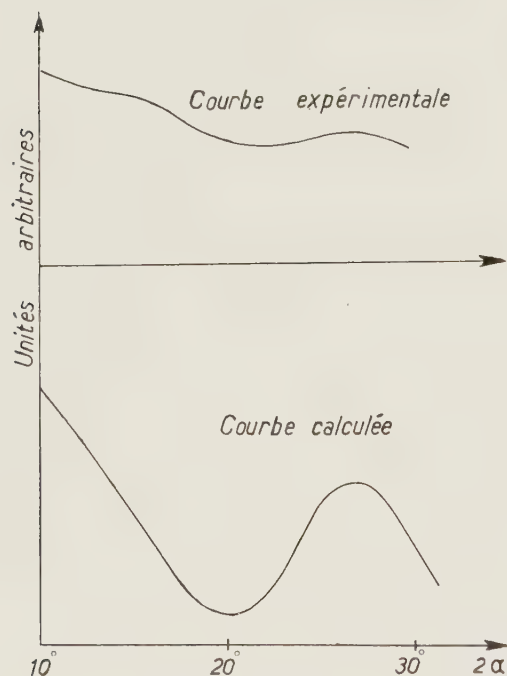


TABLEAU X.

Intensité diffusée suivant OZ .

$2\alpha^\circ$	I	$2\alpha^\circ$	I	$2\alpha^\circ$	I
10	2 710	18	561	26	1 678
12	2 238	20	324	28	1 641
14	1 754	22	519	30	1 035
16	1 212	24	1 124		

FIG. 11. — Diffusion suivant l'axe OZ de l'espace réciproque.

On peut voir que les deux courbes ont la même allure générale, les maxima étant plus marqués sur la courbe calculée par suite des simplifications introduites pour rendre le calcul possible.

Nous avons tracé sur la figure 11 les courbes expérimentales et calculées. Nous voyons que la courbe expérimentale et la courbe calculée présentent des variations semblables : en particulier les maxima coïncident. C'est un résultat important puisqu'il permet d'affirmer que l'anneau flou situé à 27° est dû à des interférences intramoléculaires, mais il est évident qu'étant donné la grande

simplification admise pour la forme de la molécule, il ne fallait pas s'attendre à une concordance meilleure.

D'autre part, on peut remarquer que le fait de prendre pour la molécule un schéma moins symétrique aurait pour effet de rendre les maxima moins nets, ce qui rapprocherait beaucoup la courbe expérimentale et la courbe théorique.

Enfin, il faut se demander dans quelle mesure la molécule est à l'état liquide aussi rigide que n'importe quel schéma.

En particulier les groupements CH_3 ont de fortes chances d'être doués de libre rotation avec seulement des positions plus probables.

Cette liberté relative dans la forme de la molécule tendrait aussi à rapprocher la courbe expérimentale de la courbe théorique.

Nous n'avons pas effectué le calcul complet pour les valeurs au-delà de $2\alpha = 30^\circ$, toutefois, un calcul sommaire que nous ne retranscrivons pas ici nous a montré qu'on retrouvait bien l'anneau à $44^\circ 40'$ à l'emplacement relevé expérimentalement (1).

CONCLUSION

Nous avons repris de façon aussi précise que possible les mesures de l'intensité des rayons X diffusés par un monocristal liquide nématique de para-azoxyanisole à différentes températures. Nous trouvons un anneau intense ayant son maximum situé dans le plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie du milieu liquide nématique. Cet anneau est dû aux interférences intermoléculaires ; nous trouvons aussi trois anneaux faibles situés à 12° , 28° , $44^\circ 40'$ du faisceau direct ayant leur maxima dans le plan contenant l'axe d'isotropie et le faisceau direct. Ces anneaux sont dus aux interférences intramoléculaires.

Une théorie simple de la diffusion par un paquet de molécules parallèles nous a permis de montrer qu'il n'y avait de possibilité d'interférences intermoléculaires que pour un vecteur diffusion situé dans le plan perpendiculaire à l'axe du paquet. A partir de cette constatation, l'intensité diffusée dans une direction donnée par le monocristal liquide tout entier a pu être calculée. L'expression de cette intensité fait intervenir la fonction de répartition angulaire des axes des molécules. Compte tenu du fait fondamental que l'anneau principal est incomplet, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux a permis d'obtenir les valeurs numériques de la fonction de répartition.

Cette répartition est très anisotrope ; on trouve, par exemple à 110° , trois fois plus de molécules ayant leurs axes parallèles à l'axe d'isotropie qu'avec une répartition isotrope ; la moitié des molécules est groupée entre 0° et 40° et au-delà de 71° on ne trouve plus aucune molécule.

Cette répartition angulaire est d'autant plus étalée que la température augmente mais elle présente une forte discontinuité au passage à la répartition isotrope.

La fonction de répartition nous a permis de calculer les valeurs de $\sin^2 \theta$ (θ angle de l'axe d'une molécule avec l'axe d'isotropie) ; les valeurs ainsi calculées sont en bon accord avec les valeurs obtenues par la méthode optique, méthode totalement indépendante de la nôtre, ce qui est une bonne vérification de notre théorie.

La position de l'anneau principal nous a permis aussi de remarquer que l'on pouvait retrouver les variations de densité en supposant que la dilatation se faisait principalement suivant la direction perpendiculaire aux axes des molécules.

Il est d'autre part possible de préciser que la structure des paquets limitée aux premiers voisins reste la même quel que soit leur angle avec l'angle d'isotropie et quelle que soit la température.

Nous avons enfin montré que l'on pouvait rendre compte de la position des anneaux faibles, ayant leur maxima dans le plan contenant le faisceau incident et l'axe d'isotropie du liquide nématique, en les considérant comme dus à des variations du facteur de structure de la molécule.

Tous ces résultats nous ont permis d'approcher de divers côtés la structure du liquide nématique ; il reste toutefois à retrouver par une théorie à l'échelle atomique, tenant compte de l'agitation thermique, les valeurs de la fonction de répartition angulaire des molécules.

(1) Les calculs détaillés ont été donnés dans le manuscrit dont un exemplaire a été déposé au Centre de Documentation du C. N. R. S.

BIBLIOGRAPHIE

- BERNALD et CRAWFOOT (1933). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 29, n° 148.
- BUCHWALD, E. (1931). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 10, 5^e série, 558.
- CHATELAIN, P. (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 78, 262.
- CHATELAIN, P. (1937). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 50, 280.
- CHATELAIN, P. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 105.
- CHATELAIN, P. (1948). — *Acta Cryst.*, 1, 315.
- CHATELAIN, P. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 453.
- CHATELAIN, P. (1954, a). — *Bull. Soc. franç. Minér., Cryst.*, 77, 323.
- CHATELAIN, P. (1954, b). — *Bull. Soc. franç. Minér., Cryst.*, 77, 353.
- CHATELAIN, P. et PELLET, O. (1950). — *Bull. Soc. franç. Minér., Cryst.*, 73, 154.
- FREEDERICKSZ et ZOLINA (1931). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 71, 39.
- FRIEDEL, G. (1922). — *Ann. Phys.*, Fr., 18, 273.
- FURTH et SITTE (1937). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 30, 388.
- GLAMANN, P. W., HERMANN, K. et KRUMMACHER, Ah. (1930). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 74, 73.
- HERMANN, K. et KRUMMACHER, Ah. (1931). — *Z. Kristallogr.*, 79, 134.
- HERMANN, K. et KRUMMACHER, Ah. (1932). — *Z. Kristallogr.*, 81, 317.
- KAST (1927). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 83, 418.
- MAIER (1944). — *Phys. Z.*, Dtsch., 45, 285.
- MAIER (1947). — *Z. für Naturforsch.*, A, Dtsch., 2, 458.
- MAUGUIN, Ch. (1911, a). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 34, 71.
- MAUGUIN, Ch. (1911, b). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 152, 1680.
- MAUGUIN, Ch. (1934). — *Traité de Chimie organique*, V. Grignard., Fr., 1, 81-119.
- MAUGUIN, Ch. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 409.
- SCHENK, R. (1898). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 27, 167.
- WHITTAKER, E. J. W. (1953). — *Acta Cryst.*, 6, 222.
- WHITTAKER et WATSON (1952). — *A. Cour. Mod. Anal.*, G. B., 4^e éd., p. 229.
- WURSTLIN, F. (1934). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 88, 185.
- ZOCHER (1938). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 31, 570.
- ZWETKOFF (1939). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 11, 837.
- ZWETKOFF (1942). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 16, 132.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Théorie électronique des métaux.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 10 mai 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Montpellier,

J. F. ANGELLOZ.

